THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR

STRASBOURG

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

MICHEL GEOFFROY

ÉTUDE PAR RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE DE RADICAUX LOCALISÉS SUR UN ATOME DE PHOSPHORE, DE SOUFRE OU DE SILICIUM, ET RÉSULTANT DE L'ACTION DE RAYONS IONISANTS SUR DES CRISTAUX ORGANIQUES

Soutenue le décembre 1972 devant la Commission d'examen

MM. G. WEILL *président*

E.A.C. LUCKEN

J.M. LEHN *examinateurs*

J. DEHAND

THÈSE

présentée

A L'UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR

STRASBOURG

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

MICHEL GEOFFROY

ÉTUDE PAR RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE DE RADICAUX LOCALISÉS SUR UN ATOME DE PHOSPHORE, DE SOUFRE OU DE SILICIUM, ET RÉSULTANT DE L'ACTION DE RAYONS IONISANTS SUR DES CRISTAUX ORGANIQUES

Soutenue le décembre 1972 devant la Commission d'examen

MM. G. WEILL *président*

E.A.C. LUCKEN
J.M. LEHN *examinateurs*
J. DEHAND

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

Edition Janvier 1972

Aff.g./N° 001183

Président : Professeur G. OURISSON
Vice-Présidents : Professeur A. CHAUMONT
Professeur G. LAUSTRIAT
Secrétaire Général: G. KIEHL

PROFESSEURS, MAITRES DE CONFERENCE, DIRECTEURS et MAITRES DE RECHERCHE des U.E.R. RESPONSABLES DES DOCTORATS ès-SCIENCES

Doyens honoraires: A.KIRRMANN, P.LACROUTE, H.J.MARESQUELLE, J.H.VIVIEN G.MILLOT.

Professeurs honoraires: P.DE BEAUCHAMP, L.BOISSELET, H.CARTAN, G.CERF, C.CHABAUTY, A.CHRETIEN, J.DENY, Ch.EHRESMANN, M.FRECHET, Mle S.GILLET, A.HEE, R.HOCART, A.KIRRMANN, G.LEMEE, P.L'HERITIER, A.LICHNEROWICZ, H.J.MARESQUELLE, L.NEEL, Ch.SADRON, F.TERROINE, H.VILLAT, H.WEISS, Et.WOLFF J.YVON.

Maitre de conférence honoraire: R.WEIL.

Professeurs:

FORESTIER	T	chimie générale	P. CHEVALLIER	T	Physique
J.ROTHE	T	physique du globe	G.REEB	T	topologie
P.LACROUTE	T	astrologie	J.WUCHER	TTP	physique
J.H.VIVIEN	T	zool.& embryol.exp.	MmeM.BRINI	TTP	chimie
A.MAILLARD	T	physic.du pétrole	H.DURANTON	TTP	botanique
S.GORODETZKY	T	phys.gén.& nucl.	R.WEISS	TTP	chimie
L.SACKMANN	T	méca.fluides	P.FEDERLIN	TTP	chimie
J.BYE	T	chimie physique	J.P.SCHWING	TTP	chimie
Mle M.PEREY	T	chimie nucl.	M.SIESKIND	TTP	physique
S.GOLDSZTAUB	T	minér.& pétrog.	G.MONSONEGO	T	phys. th.
P.JOLY	T	biol.géné.	C.WIPPLER	T	phys.ch.htsPolym
H.BENOIT	T	phys.chim.macromol.	G.WEILL	TTP	physique
P.CUER	T	phys.gén.& corpusc.	A.CLAUSS	PSC	chimie
G.MILLOT	T	géol.& paléont.	E.FOLLENIUS	PSC	zoologie
R.LECOLAZET	TTP	phys. du globe	J.LUCAS	TTP	géologie
H.SAUCIER	TTP	minéralogie	J.J.THIEBOLD	PSC	Biol.animale
R.ROHMER	T	chimie minérale	G.GLAESER	T	mathématiques
Mle A.GAGNIEU	TTP	botanique	I.H.WEIL	TTP	chim.biol.
STUTINSKY	T	physiol.générale	X.FERNIQUE	TTP	mathématiques
B.WURTZ	TTP	chimie biologique	F.GAUTIER	PSC	physique
J.BRENET	T	électrochimie	V.AVANISSIAN	T	analyse sup.
J.P.EBEL	T	chimie biologique	F.LACROUTE	T	biol.végétale
G.OURISSON	TTP	chimie	J.P.EBERHART	PSC	minéralogie
A.COCHE	TTP	physique nucléaire	J.M.LEHN	TTP	chimie
R.CERF	T	physique générale	Cl.ROBERT	PSC	physique
J.FRENKEL	TTP	mathématique	F.BECKER	PSC	phys.mathématiques
A.DELUZARCHE	TTP	chimie	M.KAROUBI	TTP	mathématiques
R.ARMBRUSTER	TTP	physique	Fr.SCHALLER	TTP	biologie gén.
A.ROCHE	TTP	physique du globe	Fr.GAULT	T	chimie organique
L.HIRTH	T	microbiologie	M.GOUNOT	PSC	botanique
A.FUCHS	T	mécanique ration.	J.DEHAND	PSC	chimie minérale
A.GALLMANN	TTP	physique	C.GODBILLON	TTP	mathématiques
P.MIALHE	TTP	physiologie animale	J.ROUX	PSC	botanique
J.PARROD	TTP	chimie	R.VOLTZ	PSC	phys.théorique
Mme D.MAGNAC	TTP	physique	A.MICHARD	PSC	géologie
M.DAUNE	PSC	physique	Y.BOULANGER	PSC	chim.biologique
J.P.ADLOFF	TTP	chimie nucléaire	J.P.BRETAGNOLLE	PSC	mathématiques
D.BERNARD	TTP	méth.math.de la phys.	J.J.RIEHL	PSC	chimie
E.DANIEL	T	physique expériment.			

Professeurs associés :

A.BANDERET (E.A.H.P.) - D.GOLDSMITH (Chimie) - H.HAKEN (Phys.) - L.LEITE-LOPEZ (Phys.)
M.HERRERA (Math.) - M.VAN-REGENMORTEL (Bot.)

Maîtres de Conférences et Chargés d'Enseignement :

M. GROSMANN	physique	G.SOLLADIE	chimie organique
M.DAIRE	chim.phys.ind.&sc.mat.	P.BENVENISTE	physiol.végétale
G.DUNOYER de SEGONZAC	géologie	Mme C.SCHOELLER	mathématiques
J.MARTINET	mathématiques	J.BERSTEL	informatique
J.P.JOUANOLOU	mathématiques	J.FARAUT	mathématiques
Ph.ROPARTZ	psycho-physiol.	J.P.RAMIS	mathémat.gén.
Ph.RICHARD	physiol.animale	R.FEIDT	mécan.des fluides

Maître de Conférences adjoint :

Mme J.SITTLER	Géologie

Maître de Conférences associé :

P.FELLNER	biochimie

Professeurs et Maîtres de Conférences en fonction au C.U.H.R. :

P.TAGLANG	T	physique	Mme Chr.WINTER	M.de Cf.	physique
J.P.DONNET	TTP	chimie physique	J.FAURE	M.de Cf.	chimie physique
R.WEY	TTP	chimie	Fr. SCHMITT	M.de Cf.	physique
H.DANAN	PSC	physique	G.SCHIFFMANN	M.de Cf.	mathématiques
G.SUTTER	TTP	phys.électron.			
J.STREITH	PSC	chimie			

Professeurs et Maîtres de Conférences en fonction dans les I.U.T. :

Strasbourg			Mulhouse		
Ch.TANIELLIAN	M.de Cf.	chimie	G.PERNY	T	phys.appliquée
M.GROSS	M.de Cf.	chimie	R.MANQUENOUILLE	M.de Cf.	math.appliquée
			G.METZGER	M.de Cf.	électronique
			B.LAVILLE-St MARTIN	M.de Cf.	phys.appliquée
			R.STEIN	M.de Cf.	phys.électron.

Directeurs et Maîtres de recherche :

P.DEJOURS	DR	physiol.respir.	A.KNIPPER	MR	physique
A.KOVACS	DR	physicochim.macrom.	A.LLORET	MR	physique nucléaire
J.MARCHAL	DR	physicochim.macrom.	Mme C.MIALHE	MR	physiologie
A. MEYER	DR	physique	Th.MULLER	MR	physique
J.MEYER	DR	botanique	G.MUNSCHY	MR	physique
S.NIKITINE	DR	physique	R.PFIRSCH	MR	botanique
N.PERAKIS	DR	physique	A.PORTE	MR	physiologie
P.REMPP	DR	physicochim.macrom.	J.POUYET	MR	biophysique
R.WEIL	DR	minéralogie	J.RINGEISSEN	MR	physique
F.BECK	MR	physique nucl.	F.SCHEIBLING	MR	spectrométrie nucl.
J.F.BIELLMANN	MR	chimie	F.SCHUE	MR	Chimie
M.BONHOMME	MR	géologie	P.SIFFERT	MR	phys.rayon.&Electr.nu
P.BOUVEROT	MR	physiol.respir.	V.SINN	MR	physicoch.nucléaire
H.BRAUN	MR	physique corpusc.	Cl.SITTLER	MR	géologie
Mle M.CHAMPAGNE	MR	biophysique	A.SKOULIOS	MR	physicochim.nucléair
A.CORET	MR	physique	M.SUFFERT	MR	basses énergies
M.CROISSIAUX	MR	physique nucl.	Mme A.TABOURET-KELLER	MR	psychol.sociale
Mle J.DOUBINGER	MR	géologie	R.VAROQUI	MR	physicoch.macromol.
S.EL KOMOSS	MR	physique	A.VEILLARD	MR	chimie
J.P.VON ELLER	MR	géologie	G.WALTER	MR	phys.rayon.&électr.nucl.
A.FRIDMANN	MR	phys.corpuscul.	J.P.WENIGER	MR	zoologie
E.HEINTZ	MR	psycho-physiol.	R.WOLFF	MR	chimie
J.B.GRUN	MR	physique	R.ZANA	MR	physicoch.macromol.
G.KAUFFMANN	MR	chimie			

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de Chimie Physique de l'Université de GENEVE, sous la direction du Professeur E.A.C.LUCKEN.

J'ai plaisir à remercier Monsieur le Professeur G.WEILL de me faire l'honneur de présider cette thèse. Je lui suis très reconnaissant de l'intérêt avec lequel il a suivi le développement de ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur E.A.C.LUCKEN, Professeur à l'Université de GENEVE, qui m'a proposé ce sujet de recherches et m'a toujours aidé avec amitié et bienveillance.

Je remercie Messieurs les Professeurs J.M.LEHN et J. DEHAND qui ont accepté de participer au jury de cette thèse.

Je remercie le Fonds National Suisse à la Recherche Scientifique pour le soutien matériel qu'il a apporté à la réalisation de ce travail.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548025_0018

A mes Parents

A Michelle, ma femme

TABLE DES MATIERES

		Page
I.	INTRODUCTION	1
II.	ELEMENTS THEORIQUES	4
	A. CHOIX DE LA METHODE	4
	B. FORMATION ET PIEGEAGE DE RADICAUX DANS UN SYSTEME CRISTALLIN	6
	B.1 Cristaux moléculaires	6
	B.2 Action des rayonnements sur les cristaux	9
	C. RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE	17
	C.1 Rappel sur le spin de l'électron	17
	C.2 Principes de résonance magnétique	18
	C.3 Hamiltonien du système radicalaire	21
	C.3.1 Energies mises en jeu	21
	C.3.2 Hamiltonien de spin	23
	C.4 Paramètres moléculaires déterminées par R.P.E.	32
	C.5 Détermination expérimentales des tenseurs R.P.E.	35
	C.5.1 Analyse des spectres obtenus dans un monocristal	35
	C.5.2 Analyse des spectres obtenus avec une poudre	38

Page

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX, INTERPRETATION ET DISCUSSION 40

A. CONDITIONS EXPERIMENTALES GENERALES 40

B. RADICAUX LOCALISES SUR LE PHOSPHORE 44

B.1 Introduction 44

B.2 Hamiltonien de spin de radicaux localisés sur le phosphore 45

B.3 Partie expérimentale 51

B.3.1 Synthèse des produits phosphorés 51

B.3.2 Conditions d'irradiation et d'obtention des spectres 53

B.3.3 Spectres R.P.E. obtenus 57

B.3.4 Résultats : Tenseurs de couplage hyperfin et spectroscopique 74

B.4 Discussion des résultats 83

B.4.1 Action des rayons X sur les substances du type 83

B.4.2 Structure des radicaux du type 88

a - calcul des paramètres 88

b - comparaison des radicaux phosphorés et azotés 92

c - rôle des ligandes 93

Page

C. RADICAUX LOCALISES SUR LE SOUFRE 98

C.1 Introduction 98

C.2 Partie expérimentale 99

C.2.1 Obtention des produits soufrés 99

C.2.2 Conditions d'irradiation et d'obtention des spectres 100

C.2.3 Description des spectres 101

C.2.4 Interprétation des spectres et analyse des résultats 119

C.3 Discussion des résultats 128

C.3.1 Structure des radicaux sylfonyls 128

C.3.2 Electron piégé 135

D. RADICAL LOCALISE SUR LE SILICIUM 139

D.1 Introduction 139

D.2 Partie expérimentale 140

D.2.1 Obtention, irradiation et positionnement des monocristaux 140

D.2.2 Analyse des spectres R.P.E. 141

D.2.3 Interaction spin-spin électronique 144

D.2.4 Interaction spin électronique-spin-nucléaire 147

D.3 Discussion des résultats 151

D.3.1 Mécanisme de piégeage des radicaux 151

D.3.2 Structure du radical triphénylsilyl 152

Page

E. DISCUSSION GENERALE 156

E.1 Influence du groupe B sur la géométrie des radicaux du type $\dot{A}B_3$ 156

E.3 Rôle des orbitales d 162

IV CONCLUSION 164

BIBLIOGRAPHIE. 166

I. INTRODUCTION

L'étude de l'effet des rayons ionisants sur des substances organiques solides présente un double intérêt. D'une part elle permet d'obtenir de l'information sur la conformation des fragments moléculaires ainsi piégés, d'autre part elle constitue un préalable à l'interprétation des dommages produits par ces rayonnements sur les tissus biologiques (formation de radicaux, transfert de l'énergie le long d'une macromolécule).

Les molécules soufrées et phosphorées sont d'une importance considérable en biologie. Le soufre est présent dans de nombreuses protéines et représente souvent dans la macromolécule un point particulièrement sensible à l'action des rayons X ou γ. Le phosphore apparaît surtout sous forme de phosphates (acides nucléiques, Adenosine triphosphate ...) et l'irradiation à basse température de certains tissus (substances osseuses) a permis de mettre en évidence des radicaux fortement localisés sur cet atome.

Fréquemment des espèces chimiques ordinairement instables se trouvent, après irradiation, piégées dans le solide. La Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.) permet souvent de les identifier, de définir leur orientation dans le cristal, et parfois même d'évaluer les distances séparant les

différents sites. Des renseignements peuvent en outre être acquis sur la nature des orbitales moléculaires occupées (rôle des orbitales d pour les éléments de la troisième rangée). L'action des rayons ionisants sur des substances cristallines ou amorphes a déjà fait l'objet de plusieurs études [1][2]. Mais il s'agissait généralement, soit d'espèces purement minérales, soit de radicaux organiques localisés sur des atomes de carbone ou d'azote.

Nous nous sommes donc proposé d'irradier plusieurs produits organométalloïdiques, dans des conditions particulièrement favorables, de manière à ce que l'on puisse :

1. Identifier les dommages créés, ainsi que leur mécanismes de formation
2. Déterminer la structure des radicaux piégés et voir quels facteurs influent sur leur géométrie.

Pour cela, nous avons exposé aux rayons X des produits à l'état cristallin et le plus souvent possible à l'état monocristallin. Nous avons choisi des molécules simples pour lesquelles il était fort probable qu'un radical fortement localisé sur le métalloïde puisse être piégé dans le cristal. Nous avons étudié des substances susceptibles de mettre en évidence le rôle des ligandes sur l'état d'hybridation du métalloïde, donc de la géométrie du radical. Nous avons pensé pouvoir réaliser ce dernier point en comparant - dans une série de produits organophosphorés - l'influence du noyau benzénique

à celle de l'anion O^-, et en confrontant les résultats obtenus avec ceux déterminés avec la série organosoufrée correspondante. Cette comparaison a été prolongée en étudiant un radical isoélectrique pour lequel l'atome de métallaoïde n'est lié qu'à des noyaux aromatiques : le radical triphénylsilyl.

De nombreuses différences de comportement chimique existent entre l'azote et le phosphore d'une part, l'oxygène et le soufre d'autre part. On explique souvent ces différences en admettant que les orbitales d sont susceptibles d'intervenir dans la configuration électronique des éléments de la troisième rangée. Nous nous sommes proposé de vérifier si les spectres de résonance paramagnétique électronique étaient en accord avec cette éventualité.

II. ELEMENTS THEORIQUES

A. CHOIX DE LA METHODE

On a souvent défini un radical libre comme étant un fragment moléculaire possédant un électron non apparié. La R.P.E., dont le principe est basé sur les propriétés magnétiques de l'électron célibataire, semble donc particulièrement adaptée à l'étude de telles substances. Cette méthode permet en effet :

a) la détection d'une faible quantité de radicaux. Les spectromètres actuels sont en effet sensibles à 10^{11} spins (pour une largeur de raie de 1 Gauss)

b) la distinction entre différents radicaux et souvent leur identification

c) la détermination de la géométrie du radical ainsi que sa configuration électronique

Bien sûr, ces trois informations ne sont pas toujours obtenues et l'analyse des spectres R.P.E. ne permet de déterminer la géométrie et l'état électronique du radical que dans des cas très favorables. De nombreuses études de ce genre ont été réalisées et sont signalées par INGRAM [17]. Beaucoup de radicaux organiques ont été examinés soit en solution, soit piégés en phase polycristalline ou en

phase amorphe. Un nombre beaucoup plus restreint de substances a été étudié sous forme de radicaux piégés dans un monocristal [2]. La première difficulté rencontrée par cette méthode est en effet de pouvoir former à partir du corps chimique étudié un monocristal de dimensions convenables. En outre, la création, par l'irradiation, de plusieurs sites radicalaires répondant à la symétrie du cristal rend l'analyse des spectres R.P.E. souvent très difficile. En effet, à chaque site correspond un signal R.P.E. et la superposition de ces signaux pour certaines orientations rend d'autant moins aisée l'analyse du spectre que, souvent, différentes espèces radicalaires sont piégées simultanément dans le cristal. Il faut cependant bien remarquer que seule la méthode du monocristal permet d'accéder directement à la structure électronique du radical. D'un autre point de vue, cette méthode nous fournit d'intéressants renseignements en ce qui concerne l'effet des rayonnements ionisants sur les cristaux moléculaires. Ce sont les raisons pour lesquelles nous avons choisi la méthode du piégeage des radicaux dans un monocristal, quitte à utiliser, parfois, la méthode polycristalline.

B. FORMATION ET PIEGEAGE DE RADICAUX DANS UN SYSTEME CRISTALLIN

B.1 Cristaux moléculaires

Les effets de la radiolyse sur une substance cristalline dépendent en grande partie de la nature du cristal considéré. On peut, à ce sujet, distinguer deux grandes catégories de cristaux : les cristaux dits "macromoléculaires" et les cristaux moléculaires.

Le cristal dit "macromoléculaire" est un milieu triplement périodique dans lequel les atomes ou molécules de la substance cristallisée ne peuvent pas être considérés indépendamment les uns des autres. Ces éléments constitutifs du cristal sont en effet liés entre eux par des forces d'une intensité comparable à celles mises en jeu généralement par les liaisons chimiques. Suivant la nature de ces forces d'interaction, le cristal est appelé ionique (chlorure alcalin), covalent (diamant), métallique ... Les orbitales moléculaires nécessitent ici un nombre considérable d'orbitales atomiques.

Ces cristaux "macromoléculaires" ont généralement un point de fusion élevé et une bonne résistance aux contraintes mécaniques. (Ceci n'est pas toujours vérifié car l'aspect macromoléculaire peut n'exister que dans deux

dimensions (feuillets) rendant ainsi fragile le cristal suivant une direction). Du point de vue de la structure cristalline, on peut remarquer que les cristaux de cette première catégorie appartiennent fréquemment à des systèmes de symétrie élevée.

Le cristal moléculaire constitue également un milieu ordonné mais, contrairement à la catégorie précédente, deux sortes de forces d'intensité très différentes interviennent dans la structure de ce milieu :

1° des forces intramoléculaires de forte intensité et de nature covalente (100 à 150 kcal/mole)

2° des forces intermoléculaires d'intensité beaucoup plus faible et permettant la cohésion entre les molécules. Ces forces peuvent être de natures très variées : liaison hydrogène pour les acides carboxyliques, forces de van der Waals pour les paraffines, interaction dipolaire pour les dérivés halogénés.

L'existence de ces deux ensembles de forces explique pourquoi, dans le cas des cristaux moléculaires, l'unité moléculaire garde tout son sens. Le comportement d'une molécule est quasiment indépendant de la présence de ses voisines, et sa configuration électronique peut être décrite par des orbitales moléculaires construites uniquement sur les atomes la constituant.

La spectroscopie optique montre d'ailleurs que, pour ces molécules, une grande partie des caractéristiques concernant la position des niveaux d'énergie électronique et vibrationnelle est conservée à l'état gazeux, liquide ou cristallin.

Les propriétés physiques de tels cristaux rendent bien compte du peu d'importance des propriétés collectives : le point de fusion est souvent peu élevé, la résistance aux contraintes mécaniques est en général très faible. Les conductibilités thermique et électrique sont souvent très mauvaises.

Le fait que le cristal moléculaire soit dû à une juxtaposition de molécules aux formes souvent compliquées laisse supposer, qu'en général, le cristal moléculaire doit appartenir à un système de symétrie faible. Ceci est effectivement le cas pour les molécules organiques où le système monoclinique est le plus fréquemment observé.

Les substances cristallisant sous forme de cristaux moléculaires sont, dans leur grande majorité, des corps organiques, mais certaines molécules minérales cristallisent également de cette manière : le phosphore (molécule tétraédrique P_4), les gaz rares, l'iode, le chlore, Co_2 ...

B.2 Action des rayonnements sur les cristaux

Les effets d'une radiation sur un monocristal dépendent :

- de la nature de la radiation (quanta lumineux de faible énergie : UV, quanta lumineux de forte énergie : RX et Rγ , particules chargées : rayonnement α , particules neutres : neutrons)
- de la nature du cristal.

Les particules chargées et les neutrons ont des effets complexes et fort destructifs qui ne se prêtent guère à une investigation sur les radicaux. Les rayons UV (λ compris entre 2000 et 4000 Å) n'ont pas une énergie suffisante pour pénétrer profondément à l'intérieur du cristal; aussi leurs dommages sont-ils localisés à la surface du cristal. Il faut cependant remarquer que ce rayonnement est tout à fait apte à créer des ruptures homolytiques et que les expériences de photolyse en solution sont très précieuses pour étudier les radicaux. C'est néanmoins l'exposition d'un monocristal à un rayonnement électromagnétique ionisant (γ ou RX: $0{,}01 Å < \lambda < 300 Å$) qui constitue le plus souvent la méthode la plus simple et la plus riche en informations lors d'une étude radicalaire.

De tels rayons ionisants créent en effet dans le cristal un certain nombre de "dommages" détectables par

les méthodes de spectroscopie optique et de résonance magnétique. Pour pouvoir analyser les spectres de R.P.E. obtenus lors de l'étude de tels cristaux irradiés, il est utile de connaître le mécanisme de formation de ces radicaux.

Dans le cas d'un monocristal ionique, les rayons ionisants permettent à un électron de passer de la bande de valence à la bande de conduction. L'électron ainsi libéré peut être piégé par un trou (l'énergie excédentaire pouvant alors être recueillie sous forme de photons: luminescence) ou par une "vacance" créant ainsi par exemple un centre F. Pour de tels cristaux, l'effet du rayonnement dépendra en grande partie des défauts "géométriques" et des impuretés existant dans le réseau cristallin.

Dans le cas d'un monocristal moléculaire, le premier effet du rayonnement est encore un effet ionisant:

$$R_1\text{-}R_2 \longrightarrow (R_1\text{-}R_2)^+ + e^-$$

L'électron "secondaire" ainsi libéré par effet Compton ou photoélectrique, peut être capturé par un autre cation $(R_1\text{-}R_2)^+$. Mais l'énergie apportée par l'électron étant grande, la molécule se trouve soudain en un état excité très élevé $(R_1\text{-}R_2)^*$ et il lui faut éliminer cette énergie excédentaire. Si cette énergie n'est pas trop

grande, elle pourra y parvenir par simple désactivation électronique et vibrationnelle. La molécule libère son énergie palier par palier, et ce retour à l'état fondamental est souvent observable soit par fluorescence soit par phosphorescence, selon que l'émission se fait à partir d'un état singulet ou triplet.

Si la capture de l'électron porte la molécule à un état excité trop élevé, celle-ci ne peut plus utiliser le processus précédant pour sa désactivation: une réaction homolytique se produit :

$$(R_1\text{-}R_2)^+ \longrightarrow R_1^{\cdot} + R_2^{\cdot}$$

Cette réaction est très importante puisque c'est d'elle que dépend la nature des radicaux observés en R.P.E.

Les quanta d'énergie fournis par le rayonnement étant bien supérieurs à l'énergie d'ionisation, l'énergie cinétique de l'électron secondaire doit être grande comparée à l'énergie mise en jeu dans les liaisons (de l'ordre de 9 eV). On s'attendrait donc à ce que les possibilités de rupture soient grandes dans la molécule, et que les radicaux formés soient donc différents. En fait, il se trouve que les rayonnements produisent les scissions assez sélectivement, et que les ruptures observées ne sont pas toujours celles correspondant aux liaisons de plus faible énergie (c'est le cas en particulier de la très importante

rupture C-H). RABINOVITCH [37] a rendu compte de ce phénomène en faisant appel à un effet de cage.

Afin de pouvoir reconnaître la nature des radicaux créés par radiolyse des différentes substances étudiées, nous allons examiner le devenir des radicaux $R_1^{\cdot}$ et $R_2^{\cdot}$. (fig. II B1)

1ère possibilité : les radicaux $R_1^{\cdot}$ et $R_2^{\cdot}$ sont de grande taille; la matrice cristalline les empêche de beaucoup s'éloigner l'un de l'autre (effet de cage). Ils se recombinent alors pour donner la molécule R_1R_2.

2ème possibilité : $R_1^{\cdot}$ et $R_2^{\cdot}$ s'éloignent suffisamment l'un de l'autre pour ne plus pouvoir se recombiner; mais le milieu cristallin limite la distance $R_1^{\cdot}R_2^{\cdot}$ à quelques A. On est en présence de radicaux piégés en paire. Chaque paire est constituée de deux radicaux différents.

3ème possibilité : $\dot{R}_2$ est beaucoup plus petit que $R_1^{\cdot}$. Il peut migrer hors de la cage et, suivant sa réactivité chimique, il pourra réagir avec d'autres molécules pour former des radicaux R'. R"... Un cas particulièrement intéressant est celui d'une rupture

R-H. H. pouvant très facilement migrer dans le cristal, un grand nombre de réactions secondaires est susceptible de se produire :

ex. $H. + H. \longrightarrow H_2$

$H. + R_1R_3 \longrightarrow R_1H + \dot{R}_3$

$H. + R_1H \longrightarrow R_1. + H_2$

Cette dernière éventualité peut être responsable d'une situation remarquable. Supposons que la structure cristalline implique que deux molécules R_1H occupent dans l'espace des positions distantes de quelques Å seulement. L'effet du rayonnement ionisant sera de créer un premier radical $R_1.$, l'atome d'hydrogène ainsi éjecté formera une molécule avec l'hydrogène le plus proche : deux radicaux $R_1.$ existeront donc à proximité l'un de l'autre, Il y aura ainsi eu formation d'une paire constituée de deux radicaux identiques. La disposition des paires dans l'espace sera déterminée par la symétrie du cristal. De telles paires de radicaux ont tout d'abord été observées avec des substances inorganiques (verres de peroxyde

d'hydrogène en 1962 par WYARD [4] et monocristaux de persulfate de potassium par ATKINS [5]) puis en 1966 KURITA [6] a étudié ce phénomène dans des monocristaux de diméthylglioxime.

Remarquons que le mécanisme examiné ci-dessus n'explique pas à lui seul la formation de tous les radicaux par radiolyse. Le phénomène est notamment plus compliqué lorsque la molécule considérée est une macromolécule complexe. GORDY [7] a étudié l'effet des radiations ionisantes sur des chaînes polynucléotiques et il semble que, lorsque l'ionisation entraîne une désactivation de la molécule par rupture (ce qui est assez rare), les électrons célibataires sont piégés dans des endroits priviliégiés de la molécule : c'est un peu comme si l'énergie apportée par le rayonnement, migrait le long des chaînes jusqu'à ce qu'elle se localise pour créer un dommage en un endroit particulièrement susceptible de former un radical libre. Deux mécanismes ont été invoqués pour expliquer ce phénomène : un mécanisme intramoléculaire par GORDY [7] et un mécanisme intermoléculaire par HENRIKSEN [8].

La quantité de radicaux formée par une ionisation de 100 eV est désignée par le terme G rad. La valeur G rad, déterminée par R.P.E. n'est pas constante tout au long de l'irradiation. A partir d'une certaine durée d'exposition

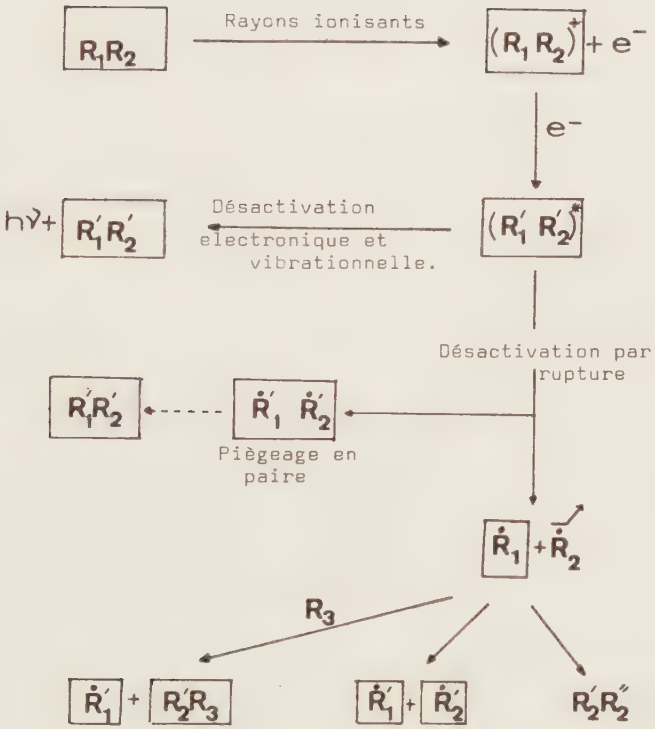


Fig. IIB 1. Action des rayons ionisants sur une molécule R_1R_2. Principaux mécanismes de piègage de radicaux.

t_s, la quantité de radicaux détectée en R.P.E. reste constante. ALGER [97] a montré que cette saturation était fonction de la température, et il pense que pour $t > t_s$ les radicaux se recombinent à mesure qu'ils se forment.

Rôle de la température.

Les processus de piégeage qui viennent d'être décrits correspondent aux mécanismes élémentaires de formation des radicaux. Ils sont en général confirmés par l'expérience lorsque l'irradiation et l'observation des "dommages" créés ont lieu à basse température (température de l'Azote liquide ou mieux de l'Helium liquide). Mais lorsque les expériences sont réalisées à des températures plus élevées, l'énergie thermique favorise la recombinaison des radicaux originellement formés et très souvent l'espèce radicalaire stable à température ordinaire est le résultat de plusieurs réactions successives. Un des avantages de la R.P.E., comme méthode d'observation des radicaux, est justement de pouvoir étudier lors d'un réchauffement progressif, l'évolution des espèces radicalaires existant dans un cristal irradié à basse température .

C. RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

C.1 Rappel sur le spin de l'électron

La probabilité de présence de l'électron en un point (x,y,z) de l'espace est définie par le produit $P = \psi(x,y,z.) \cdot \psi^*(x,y,z.)$, où la fonction d'onde de l'électron considéré est déterminée par les trois nombres quantiques n,l,m. Expérimentalement on s'est aperçu que $\psi(x,y,z.)$ ne décrivait pas totalement l'état de l'électron; ainsi, par exemple, le dédoublement de la raie D du sodium (transition $3p \longrightarrow 3s$) ne peut pas être expliqué à partir de ces trois nombres quantiques seulement.

Une propriété supplémentaire de l'électron doit être considérée: il s'agit du mouvement cinétique intrinsèque ou spin (électron tournant sur lui-même: modèle de UHLENBECK et GOUDSMIT, 1925).

On rend compte de cette nouvelle propriété en utilisant le nombre quantique magnétique m_s qui ne peut prendre que deux valeurs : $m_s = + 1/2$ et $m_s = - 1/2$ correspondant aux deux valeurs possibles de la projection du moment cinétique sur la direction privilégiée Oz. Ceci revient à dire que le module du moment cinétique de spin G_s est constant et égal à $G_s = \sqrt{1/2(1/2 + 1)}\ \hbar = \sqrt{3/4}\ \hbar$.

L'état de l'électron est donc totalement décrit par une fonction ϕ rendant compte de la position du centre de gravité de l'électron dans l'espace (rôle de ψ) et de l'état de spin de l'électron (rôle de la fonction de spin $\sigma(m_s)$). Cette fonction ϕ porte le nom de spinorbitale.

C.2 Principes de résonance magnétique

Tout dipôle magnétique de moment $\vec{\mu}$ placé dans un champ magnétique H_o effectue un mouvement de précession autour de ce champ à la vitesse ω_L, dite vitesse de précession de LARMOR. L'énergie d'un tel dipôle magnétique, appelée énergie Zeeman, est donnée par :

$$E = - \vec{\mu}\vec{H}_o = - |\vec{\mu}||\vec{H_o}| \cos \theta = - |\vec{\mu}_z||\vec{H}_o| \quad \text{(II, 1)}$$

où θ représente l'angle entre $\vec{\mu}$ et $\vec{H}_o$ et où $\vec{\mu}_z$ est la valeur de la projection de $\vec{\mu}$ sur le champ magnétique directeur.

Pour que le moment magnétique $\vec{\mu}$ soit produit par une substance paramagnétique, il doit exister un moment angulaire résultant soit au niveau du noyau, soit au niveau de l'atome (ion), soit au niveau moléculaire (radical). μ peut alors se mettre sout la forme

$$\mu = \gamma G$$

où γ est appelé rapport gyromagnétique et où G représente le moment angulaire. On montre en mécanique quantique que la projection G_z du moment angulaire sur la direction du champ magnétique est égale à $\hbar M$, $\hbar(M-1)$ ...

Par suite $\vec{\mu}_z = \gamma \vec{G}_z$

$E = - \gamma H_o G_z$ avec $G_z = \hbar M, \hbar(M-1) \ldots$ où M correspond au nombre quantique magnétique. (M_z est soit entier soit demi-entier; deux valeurs successives de M diffèrent de 1).

La quantification de G_z entraîne donc l'existence de plusieurs valeurs distinctes E_i de l'énergie. On peut montrer qu'un champ magnétique oscillant $H_1 \cos(\omega' t)$, perpendiculaire à H_o, permet de provoquer les transitions entre E_i et E_{i+1}. Ce processus a lieu lorsque $\omega' = \omega_L$; cette condition est appelée condition de résonance.

Le moment magnétique orbital, le moment magnétique de spin électronique et le moment magnétique de spin nucléaire sont les trois sortes de moment magnétique susceptibles d'exister dans un atome ou une molécule.

a - Le moment magnétique orbital est associé à la circulation de l'électron sur une trajectoire formée. Ce moment magnétique $\vec{\mu}$ est lié au moment cinétique orbital $\vec{\mathcal{M}}$ par la relation

$$\vec{\mu} = \frac{e}{2m_o c} \vec{\mathcal{M}} \quad \text{avec} \quad |\vec{\mathcal{M}}| = \sqrt{L(L+1)}\,\hbar$$

$$\frac{e}{2m_o c} = \beta_e = \text{(magnéton de Bohr électronique)}.$$

$\vec{M}_z$, projection de $\vec{\mathcal{M}}$ sur une direction privilégiée (champ magnétique), est quantifiée : $M_z = M_L \hbar$ (M_L entier)

D'après (II,1), l'énergie d'un tel système est :

$$E = \mu_z \cdot H_o = M_L \hbar \beta_e H_o$$

M_L étant quantifié, il existe (2L+1) niveaux d'énergie dont la dégénérescence est levée par le champ magnétique (effet Zeeman). Pour une induction de 1 Tesla l'écart Zeeman normal est de 0,467 cm^{-1}, ce qui est faible.

b - Le moment magnétique nucléaire est associé au mouvement de pivotement du noyau sur lui-même. Ce mouvement de spin est caractérisé par son moment cinétique angulaire $\vec{I}$. Le moment magnétique est donné par :

$\vec{\mu} = g_N \cdot \beta_N \cdot \vec{I}$. β_N = magnéton de Bohr nucléaire.

L'énergie d'un tel système est donnée par (II,1) :

$$E = g_N \cdot \beta_N \cdot I \cdot H = g_N \beta_N I_Z H$$

I_Z étant quantifié, on observera (2I+1) niveaux d'énergie.

c - Le moment magnétique de spin électronique est associé au mouvement de pivotement de l'électron sur lui-même. Ce mouvement cinétique se spin est quantifié (S) ainsi que sa projection S_z sur une direction privilégiée. Le moment magnétique d'un tel système est donné par :

$$\mu = g_e \beta_e S$$

D'après (II,1) l'énergie d'un tel système est :

$$E = g_e \beta_e S_z H_o$$

Remarquons que, dans le cas d'un couplage fort entre

le moment de spin électronique et le moment orbital (couplage Russel-Saunders), le moment angulaire résultant dépend du nombre quantique total J associé au vecteur $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$. La valeur de g est alors :

$$g_J = \frac{J(J+1)\ (g_L+g_S) + \left[L(L+1) - S(S+1)\right]\ (g_L-g_S)}{2J\ (J+1)}$$

Le moment magnétique résultant a pour valeur : $\vec{\mu}_J = -g_J\beta\vec{J}$

C.3 Hamiltonien du système radicalaire

C.3.1 Energies mises en jeu:

L'Hamiltonien *H* rendant compte de l'énergie d'un radical fait intervenir plusieurs sortes d'interactions et le problème serait très difficile à résoudre si les ordres de grandeur de ces interactions n'étaient pas eux-mêmes très différents.

La contribution la plus importante H_a à l'Hamiltonien provient des énergies internes qui ne font appel qu'aux variables configurationnelles des électrons et des noyaux. Le système étant composé de n électrons et de N noyaux, H_a fera intervenir :

- l'énergie cinétique des n électrons $(\sum_n -\frac{1}{2}\Delta_n)$ et des N noyaux $(\sum_N -\frac{1}{2}\Delta_N)$
- les énergies potentielles de répulsion noyau-noyau $(\sum_{N<N'} \frac{Z_N Z_{N'}}{r_{NN'}})$ et électron-électron $(\sum_{n<n'} \frac{1}{r_{nn'}})$, les énergies potentielles d'interaction électron-noyau $(\sum_{N,n} \frac{Z}{r_{Nn}}$

Les spectroscopies UV et IR nous donnent les valeurs de certaines de ces interactions puisqu'elles étudient les transitions électroniques, vibrationnelles et rotationnelles des molécules. Les potentiels d'ionisation des atomes sont également bien connus (expérience de Frank et Hertz, spectres d'étincelles). Les différences d'énergie entre les niveaux de H_a sont de l'ordre de 10^5 cm^{-1}.

Une deuxième contribution H_b à l'Hamiltonien apparaît lorsqu'on considère l'existence de spins nucléaires et électroniques. Cette contribution peut rendre compte de trois interactions :

.a - une interaction spin nucléaire-spin nucléaire responsable de la structure des spectres RMN.

.b - une interaction spin électronique-spin nucléaire (splitting de l'ordre de 10^{-2} cm^{-1}) : elle existe lorsqu'un électron non apparié se trouve au voisinage d'un noyau de spin nucléaire $\vec{I}$. Deux interactions sont alors possibles pour l'électron et sont susceptibles d'être observées en R.P.E. :

1°) une interaction magnétique avec le moment magnétique du noyau (interaction proportionnelle à I)

2°) une interaction électrostatique avec le moment quadripolaire du noyau (proportionnelle à I^2).

.c - une interaction spin électronique-spin électronique (splitting de l'ordre de 1 cm^{-1}). Elle existe lorsque deux électrons non appariés sont susceptibles d'exister

à proximité l'un de l'autre. C'est le cas des bi-radicaux (nitroxides) ou des radicaux piégés en paire ainsi que des ions de transition (Cr^{2+}).

- lors d'une expérience de R.P.E., l'application du champ magnétique extérieur provoque une troisième contribution H_c à l'Hamiltonien. Cette contribution correspond aux effets Zeeman électronique et nucléaire considérés dans le paragraphe précédent. (respectivement de l'ordre de $1cm^{-1}$ et 10^{-3} cm^{-1}).

ABRAGAM et P YCE [10] ont supposé qu'un tel problème pouvait être résolu en considérant H_b et H_c comme des perturbations d'un état déterminé par H_a. Ils ont montré que dans la suite des $(2S+1)\prod_N (2I_N+1)$ fonctions l'Hamiltonien de perturbation $H_p = H_b+H_c$ pouvait être remplacé par un autre opérateur, appelé Hamiltonien de spin, ne faisant ainsi appel qu'aux opérateurs de spin S et I où S est le pseudo-spin $\vec{S} = \sum_n \vec{S}_n$.

C.3.2 Hamiltonien de spin

Comme composantes de l'Hamiltonien H_p nous ne retiendrons que l'interaction électron-champ magnétique, l'interaction magnétique spin électronique-spin nucléaire et l'interaction spin électronique-spin électronique.

a - Interaction électron-champ magnétique : le tenseur spectroscopique $\bar{g}$ rend compte de cette interaction

$$H_{e.H} = \beta \vec{S} \cdot \bar{g} \cdot \vec{H}$$

Cette interaction se faisant par l'intermédiaire des moments magnétiques de spin et des moments magnétiques orbitaux, on s'attend à ce que $\bar{g}$ soit isotrope et de composantes voisines de g_o pour les systèmes de symétrie peu élevée auxquels appartiennent les molécules organiques. (blocage du moment orbital). Cependant STONE [11] a montré que les écarts entre les valeurs principales de $\bar{g}$ et g_o pouvaient être théoriquement explicables. Pour cela, il considère une molécule dont l'état fondamental est un doublet de niveau orbital non dégénéré. Soit ψ_n l'orbitale moléculaire comprenant l'électron non apparié. Si X_k représente une orbitale atomique de l'atome k, l'orbitale moléculaire ψ_n peut s'écrire : $\psi_n = \sum_k X_k^n$

on peut alors montrer que, si le recouvrement entre orbitales d'atomes différents est peu important, une valeur principale de $\bar{g}$ est donnée par :

$$g_{zz} = g_0 + \Delta g_{zz}$$

$$\Delta g_{zz} = 2 \sum_{n \neq p} \frac{\sum_k \langle X_k^p | \ell_k^z | X_k^n \rangle \sum_{k'} \xi_{k'} \langle X_{k'}^n | \ell_{k'}^z | X_{k'}^p \rangle}{\varepsilon_p - \varepsilon_n}$$

où ξ = couplage spinorbital

ℓ = moment angulaire orbital de l'électron autour du noyau

ε_p et ε_n sont les énergies relatives aux orbitales ψ_p et ψ_n

MCCONNELL ET ROBERTSON [12] ont expliqué en termes d'orbitales moléculaires le comportement du tenseur $\bar{g}$ relatif aux radicaux dont l'électron non apparié occupait une orbitale $2p_z$ du carbone. Le tenseur $\bar{g}$ étant supposé

de symétrie axiale la variation de $(g_{/} - g_o)$ est en général faible car elle correspond à une excitation σ(liante)$\longrightarrow\sigma^*$ (antiliante) de grande énergie. Par contre, l'excitation de l'électron π non apparié en une orbitale antiliante σ^* (transition $\pi\longrightarrow\sigma^*$ d'énergie ΔE_1) modifie $g_\perp$ d'une valeur négative $2\frac{\xi}{\Delta E_1}$, quant à la transition $\sigma\longrightarrow\pi$ elle modifie la valeur de $g_{//}$ d'une valeur positive $\frac{2\xi}{\Delta E_2}$ (ξ = 28 cm^{-1}). Comme en général ΔE_1 est supérieure à ΔE_2 $g_\perp$ est largement supérieure à g_o.

b. Interaction électron-noyau :

Hamiltonien

Ces interactions apparaissent dans l'Hamiltonien de spin sous la forme :

$$H_{I.S} = S.T.I_N + V\ (S \times I_N)$$

Cette équation (McCONNELL [37]) rend compte :

1. des interactions spin électronique-spin nucléaire : interaction de contact de Fermi et interactions de nature dipolaire.

2. de l'interaction magnétique orbite électronique-spin nucléaire. Le pseudo-vecteur V, rendant compte de cette interaction, n'intervient que lorsque les axes principaux du tenseur $\bar{g}$ ne sont pas parallèles aux axes principaux du tenseur d'interactions dipolaires spin électronique-spin nucléaire. Comme le rôle de V n'est vrai-

ment sensible que lorsque Δg est grand, nous ne prendrons pas le deuxième terme de l'Hamiltonien en considération.

On décompose généralement le tenseur T de manière à expliciter les interactions isotropes et les interactions anisotropes. Ceci revient à écrire que les valeurs principales de T peuvent se mettre sous la forme :

$$T_1 = T_1 + a$$
$$T_2 = T_2 + a$$
$$T_3 = T_3 + a$$

Afin de préciser la nature de ces interactions isotropes et anisotropes, il est utile d'utiliser la grandeur $\rho(r)$ appelée densité de spin.

Densité de spin

La densité de moment angulaire de spin électronique en un point (x,y,z) d'un radical est définie par MCCONNELL comme étant égale à $\hbar . M_s . \rho(x,y,z)$. M_s correspond à la projection sur l'axe Z du moment angulaire de spin électronique total. S_{kz} est l'opérateur de spin S_z relatif à l'électron k.

$\rho(x,y,z)$ est donné par l'expression :

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{M_s} \int \Psi \sum_k S_{kz} \delta(r_k - r) \Psi \, d\tau$$

où δ représente l'opérateur fonction de Dirac.

La grandeur $(r_k - r) = \left((x-x_k)^2 + (y-y_k)^2 + (z-z_k)^2 \right)^{\frac{1}{2}}$ représente les distances entre l'électron k et le point de

coordonnées (x,y,z) On voit qu'en un point de l'espace, le paramagnétisme est dû à l'ensemble des électrons, et que, de ne considérer qu'un électron non apparié, ne constitue en fait qu'une première approximation.

La fonction Ψ doit être une solution de l'équation de Schrödinger associée à l'Hamiltonien H vu précédemment; elle doit également être fonction propre des opérateurs S^2 et S_z associés au spin total du système. La méthode des orbitales moléculaires permet de déterminer Ψ en utilisant un déterminant de Slater où chaque orbitale moléculaire totalement occupée est remplie par deux électrons de spins opposés (spinorbitales σ et σ^*). Chaque orbitale moléculaire φ_i est définie comme une combinaison d'orbitales atomiques χ

$$\varphi_i = \sum_q c_{qi} \chi_q$$

On peut alors construire un Hamiltonien effectif H_{eff} permettant d'obtenir les coefficients c_{qi} et les énergies e_i des orbitales moléculaires. Pour cela, on utilise la méthode variationnelle ce qui revient à la résolution d'un système d'équations linéaires et homogènes :

$$\Sigma c_{qi} (H_{pq} - e_i S_{pq}) = 0$$

où $H_{pq} = \int \chi_p^* H_{eff} \chi_q d\tau$

$S_{pq} = \int \chi_p \chi_q d\tau$ = intégrale de recouvrement.

La fonction Ψ doit, en outre, être une fonction propre des opérateurs de symétrie qui rendent compte de la

géométrie du radical. Suivant que l'électron appartient à une orbitale moléculaire ω symétrique ou antisymétrique par rapport au plan principal du radical, celui-ci est appelé radical σ ou radical π . La fonction d'onde totale du radical peut s'écrire :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{(2k+2l+1)}} \cdot \det. |\sigma_1 . \bar{\sigma}_1 \ldots \sigma_i \, \bar{\sigma}_i \ldots \pi_i . \bar{\pi}_i \ldots \omega|$$

Les orbitales moléculaires étant orthogonales, on voit facilement qu'avec cette méthode approchée, la densité de spin en un point de l'espace est égale à la probabilité de présence de l'électron non apparié en ce point, puisque :

$$\langle \psi | \rho (\vec{r}) | \psi \rangle = \omega^*(\vec{r}) \cdot \omega(\vec{r})$$

Nature des couplages isotropes et anisotropes

a) couplage isotrope

La constante de couplage isotrope a peut être exprimée à l'aide de la fonction densité de spin

$$a = \frac{1}{h} g_0 |\beta| . g_n . \beta_n . \frac{8\pi}{3} . \rho(\vec{r}_N)$$

où $\vec{r}_N$ est le vecteur déterminant la position du noyau. Cette équation montre que le couplage isotrope est directement fonction de la probabilité $\psi^2(\bullet)$ de trouver l'électron au niveau du noyau. La grandeur de ce couplage sera donc directement proportionnelle au caractère s de l'orbitale atomique correspondant au noyau considéré et contribuant à la formation de l'orbitale moléculaire à laquelle appartient l'électron non apparié.

b) couplage anisotrope

Ce couplage anisotrope représenté par le tenseur $\overline{\overline{T}}$ rend compte des interactions classiques de nature dipolaire entre le spin nucléaire et le spin électronique. La trace de $\overline{\overline{T}}$ est nulle et ses valeurs principales sont données par :

$$T_1 = -h^{-1} g_o |\beta| \; g_n \beta_n \int \frac{\rho(r)(1-3\cos^2\nu')}{|r-r|^3} \, dv$$

$$T_2 = -h^{-1} g_o |\beta| \; g_n \beta_n \int \frac{\rho(r)(1-3\sin^2\nu'\cos^2\phi')}{|r-r|^3} \, dv$$

$$T_3 = -h^{-1} g_o |\beta| \; g_n \beta_n \int \frac{\rho(r)(1-3\sin^2\nu'\sin^2\phi')}{|r-r|^3} \, dv$$

ν' et ϕ' sont les angles polaires et azimutal du vecteur $\overrightarrow{r-r_n}$ dans le repère d'axes principaux de $\overline{\overline{T}}$.

L'énergie d'interaction hyperfine anisotrope pour une position du champ magnétique définie par θ (θ angle entre la direction du champ magnétique et un axe principal de T, α : angle entre $\overrightarrow{r-r_n}$ et ce même axe principal) est donnée par :

$$W_{M_s M_I} = \frac{g \beta\gamma M_I M_s}{2} < \frac{1-3\cos^2\alpha}{|r-r|^3} > \{1-3\cos^2\theta\}$$

Cette relation montre que W est nul lorsque la valeur moyenne de $<\frac{1-3\cos^2\alpha}{|r-r|^3}>$ est nulle, c'est-à-dire lorsque l'orbitale comprenant l'électron non apparié possède la symétrie sphérique au niveau du noyau. On peut donc dire que le couplage anisotrope sera d'autant plus important que cette orbitale aura un caractère p ou d.

Remarquons que la trace de T étant nulle, les spectres obtenus en solution ne permettent pas de déterminer le couplage anisotrope puisque celui-ci est moyenné par le mouvement.

c) interactions spin électronique-spin électronique

Cette interaction est généralement utilisée dans le cas de molécules à l'état triplet (Hutchinson and Magnum) et dans l'étude des biradicaux (Rassat, Lemaire). Dans le travail ici présenté, cette interaction a été plus particulièrement utilisée pour rendre compte de spectres de radicaux piégés en paires dans le milieu cristallin.

L'interaction spin-spin entre les deux électrons i et j est de nature dipolaire et correspond donc à l'Hamiltonien

$$\mathcal{D} = g^2\beta^2 . \frac{1}{r_{ij}} . (\vec{S}_i \vec{S}_j - 3 \frac{(\vec{S}_i . \vec{r}_{ij})(\vec{S}_j . \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^2})$$

On préfère souvent écrire cet Hamiltonien sous une forme qui rend compte des splittings à champ nul (fig. II C1).

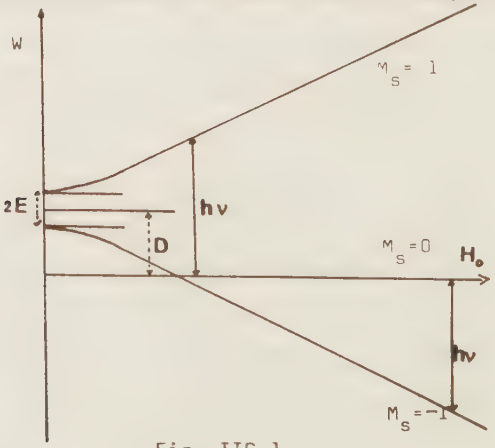


Fig. IIC 1.

En effet, l'interaction entre deux spins électroniques lève la dégénérescence à champ nul des niveaux d'énergie de ce système pour lequel S = 1. Un premier splitting de D cm^{-1} apparaît entre le niveau $M_1 = 0$ et les niveaux $M_s \neq 0$. La dégénérescence des niveaux $M_s \neq 0$ est également levée; on montre que $\mathcal{D}$ peut se mettre sous la forme :

$$\mathcal{D} = -(\frac{D}{3} - E)S_x^2 - (\frac{D}{3} + E)S_y^2 + \frac{2}{3}DS_z^2$$

$$\mathcal{D} = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) - \frac{2}{3}D$$

où S_x, S_y, S_z sont les composantes du spin total suivant les trois axes principaux de $\overline{\mathcal{D}}$

Dans le cas d'interaction spin-spin électronique due à la présence de paires de radicaux, l'énergie d'interaction ΔW suit généralement la loi en $\frac{3\cos^2\theta - 1}{R^3}$ valable entre des dipoles ponctuels. θ représente l'angle entre la direction du champ magnétique extérieur et l'axe radical-radical. R est la distance moyenne entre les deux électrons non appariés.

Les spectres étant obtenus à l'aide d'un balayage en champ, on peut déterminer la différence ΔH (Gauss) correspondant à ΔW. Cette grandeur varie avec l'orientation du champ suivant $\Delta H = g\beta\frac{(3\cos^2\theta - 1)}{R^3}$. Au tenseur $\overline{\mathcal{D}}$ correspond un tenseur $\overline{\mathcal{D}}_{Gauss}$ de symétrie cylindrique dont la valeur principale $\mathcal{D}_{//Gauss}$ permet de déterminer

facilement la distance R séparant les deux radicaux :

$$R = \left(\frac{\mu_0 \beta}{D_{//}} \right)^{1/3}$$

C.4 Paramètres moléculaires déterminés par R.P.E.

a - Distribution de la densité de spin

soit $\emptyset$ l'orbitale moléculaire occupée par l'électron non apparié. Supposons que $\emptyset$ soit construite à partir d'orbitales atomiques parmi lesquelles existe une orbitale hybride sp^n appartenant à un atome K de spin nucléaire non nul. Soit ψ_s et ψ_p les orbitales relatives à l'hybride sp^n et soit ψ_1 , ψ_2 ... les autres orbitales atomiques (atomes différents de K) contribuant à la formation de $\emptyset$. L'orbitale moléculaire $\emptyset$ s'écrit :

$$\emptyset = c_s \psi_s + c_p \psi_p + c_1 \psi_1 + c_2 \psi_2 \ldots$$

On peut, à l'aide d'un calcul de Hartree-Fock, calculer les valeurs de $\left| \psi_{ns}(0) \right|^2$ et ainsi déterminer la valeur de la constante de couplage isotrope a^* due à un électron ns de l'atome K libre. De tels calculs ont été effectués par WATSON et FREEMAN pour le phosphore, le soufre et le silicium [41] et par E. CLEMENTI [46] pour l'azote. La comparaison de a^* avec la valeur expérimentale a, trouvée par R.P.E. d'un radical où l'électron non apparié était couplé avec le noyau K, nous permet de connaître la proportion de caractère s de l'orbitale hybride

$$c_s^2 = \frac{a}{a^*}$$

On peut également calculer, par la méthode de Hartree-Fock, [41] [46] la valeur $\langle r^{-3} \rangle_{np}$ et en déduire la valeur $T_{//}^{*}$ du couplage anisotrope dû à l'électron np de l'atome K libre. On en déduit la proportion de caractère p de l'orbitale hybride par comparaison avec la valeur $T_{//}$ expérimentale :

$$c_p^2 = \frac{T}{T_{//}^{*}}$$

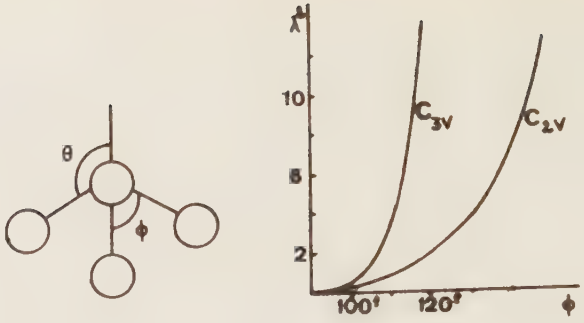
b - Géométrie du radical

Le rapport $\lambda^2 = \frac{c_p^2}{c_s^2}$ est appelé rapport d'hybridation et permet d'avoir de l'information sur les angles de liaison. En effet, COULSON [14] a montré que, dans certaine conditions (orthogonalité des liaisons construites à partir d'hybridation sp^n), les paramètres Ø et θ d'une molécule appartenant au groupe C_{3v} pouvaient être exprimée en fonction de :

$$\cos \text{Ø} = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$\text{Ø} = \arccos\left[\frac{1,5}{2\lambda^2 + 3} - \frac{1}{2} \right]$$

La figure II.C.2 définit les angles θ et Ø pour une molécule AB_3 (groupe C_{3v}) et donne une représentation de la fonction $\lambda^2 = f(\text{Ø})$ pour un radical appartenant au groupe C_{3v} et un radical appartenant au groupe C_{2v}.



c - Polarisation de spin

Un phénomène, lorsqu'il existe, peut considérablement influer sur les valeurs de a et^T ; il s'agit de la polarisation interne de spin : on explique souvent cette polarisation en faisant appel à la théorie d'"interaction de configuration". Celle-ci revient à admettre que l'état de la molécule n'est pas défini uniquement par une simple configuration électronique, mais par un mélange de plusieurs configurations. Ainsi l'état fondamental ^4S de l'azote peut ne pas correspondre seulement à $2s^2\ 2p^3$ mais aussi à $2s^1\ 2p^4$. On voit qu'en de telles conditions, un couplage isotrope peut apparaître alors que, dans le cas de la première configuration seule, on ne peut prévoir qu'un couplage anisotrope. On peut donner une description un peu différente de ce phénomène en admettant qu'une seule configuration est présente, $2s^2\ 2p^3$ par exemple, mais que l'existence d'un électron p non apparié polarise les électrons de la sous-couche 2s de telle sorte qu'au niveau du noyau le spin résultant ne soit plus nul.

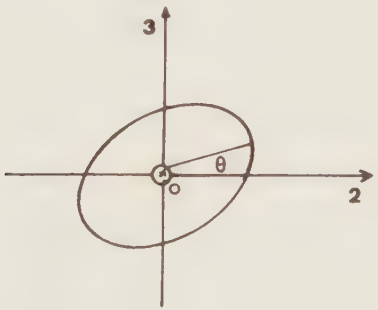
Quand l'électron est délocalisé sur deux noyaux voisins, le phénomène noté ci-dessus se complique car une polarisation de la liaison chimique apparaît. Cette polarisation peut encore être traitée à l'aide de l'"interaction de configuration".

C.5 Détermination expérimentale des tenseurs R.P.E.

C.5.1 Analyse des spectres obtenus avec un monocristal.

a - Détermination du tenseur spectroscopique $\bar{g}$

Les éléments du tenseur $\bar{g}$ peuvent être déterminés à partir des mesures faites sur un monocristal à l'aide de plusieurs méthodes proposées par WEIL et ANDERSON [15], GEWSIC et BROWN [16] et SCHONLAND [17]. Nous utiliserons la méthode de SCHONLAND. Elle consiste à choisir un repère 0123 lié au cristal et par rapport auquel sera construite la matrice G que l'on devra diagonaliser.



Si l_1, l_2, l_3 sont les cosinus directeurs du champ magnétique par rapport à ces axes et g la valeur correspondant à cette situation.

$$g^2 = \sum_{i,j,=1}^{3} l_i \, G_{ij} \, l_j$$

Le problème revient à déterminer les valeurs principales d'un ellipsoïde à partir de ses intersections avec trois plans perpendiculaires. Il est utile pour cela d'écrire g^2 sous la forme

$$g^2 = \alpha + \beta \cos 2\theta + \gamma \sin 2\theta$$

rendant compte des variations de g dans l'un de ces plans. L'angle θ repère la position du champ par rapport à l'un des axes; α, β, γ, sont directement liés aux G_{ij} et définis par :

$$2\alpha = g^{(+)2} + g^{(-)2}$$

$$2\beta = (g^{(+)2} - g^{(-)2}) \cos 2\theta^{+}$$

$$2\gamma = (g^{(+)2} - g^{(-)2}) \sin 2\theta^{+}$$

$g^{(+)}$, $g^{(-)}$, θ^{+}, sont les valeurs de g et θ relatives aux positions du maximum et du minimum de g dans le plan. La matrice G, symétrique, admet alors pour éléments :

$$G_{11} = \alpha_3 + \beta_3 = \alpha_2 - \beta_2 \qquad G_{12} = \gamma_3$$

$$G_{22} = \alpha_3 + \beta_3 = \alpha_1 - \beta_1 \qquad G_{13} = \gamma_2$$

$$G_{33} = \alpha_2 + \beta_2 = \alpha_1 - \beta_1 \qquad G_{23} = \gamma_1$$

La double détermination des valeurs diagonales permet d'évaluer la précision des résultats. Le signe de Y dépend du sens de rotation du champ et une ambiguïté apparaîtrait si plusieurs cristaux devaient être utilisés ou si une marque ne pouvait pas être faite sur le cristal. On aurait en effet le choix entre deux matrices dont les éléments non diagonaux seraient de signes opposés. Le même problème apparaît lorsque plusieurs sites dus à la symétrie du cristal sont présents. Il est alors impossible de le résoudre sans orienter le cristal dans des plans différents. Si l,m,n sont les cosinus directeurs, par rapport aux axes principaux de g, du champ dans cette nouvelle orientation et si g_x, g_y, g_z sont les valeurs principales de g, alors :

$$g^{(+)2} + g^{(-)2} = g_x^2 (1 - l^2) + g_y^2 (1 - m^2) + g_z^2 (1 - n^2)$$

$$g^{(+)2} + g^{(-)2} = g_x^2 g_y^2 n^2 + g_y^2 g_z^2 \; {}^2 + g_z^2 g_x^2 m^2$$

où $g^{(+)}$ et $g^{(-)}$ sont relatives à cette orientation supplémentaire.

b - <u>Détermination des constantes de couplage spin électronique-spin nucléaire</u>

Le tenseur T ayant une trace nulle nous pouvons facilement calculer les constantes de couplage :

$$T_1 = T_1 - \frac{\{Tr\}}{3}$$

$$T_2 = T_2 - \frac{\{Tr\}}{3}$$

$$T_3 = T_3 - \frac{\{Tr\}}{3}$$

où {Tr} représente la trace du tenseur T : $\frac{\{Tr\}}{3} = a =$ constante de couplage isotrope.

Les signes de T_1 , T_2, T_3 ne sont malheureusement pas accessibles à partir des seuls résultats de R.P.E. sur monocristal et on doit se baser sur des considérations supplémentaires pour choisir la combinaison de signes convenables. La détermination des éléments du tenseur $\overline{T}$ peut être faite à l'aide d'une méthode analogue à celle mise au point par SCHONLAND pour la détermination du tenseur $\overline{g}$. L'analyse est basée sur l'examen des graphes $\Delta H = f(\theta)$ obtenus pour trois orientations perpendiculaires. ΔH représente la valeur du splitting hyperfin.

c - Détermination des constantes de couplage spin électronique-spin électronique

Les éléments du tenseur $\overline{D}$ peuvent également être calculés à l'aide de la méthode SCHONLAND. Il suffit pour cela de porter en fonction de θ la valeur du splitting observé. La diagonalisation de cette matrice permet d'obtenir les valeurs principales D_1, D_2, D_3 qui pourront être exprimées en faisant apparaître les paramètres D et E.

C.5.2 - Analyse des spectres obtenus avec une poudre

Dans cette poudre toutes les orientations du radical étant possibles, le spectre obtenu représente l'enveloppe des signaux correspondant à l'ensemble de ces orientations. Dans des cas favorables, le spectre permet de déterminer les tenseurs hyperfin et spectroscopique.

Il est bien sûr impossible de déterminer les directions principales de ces tenseurs par rapport à un repère cristallin. Nous avons utilisé la méthode de KNEUBUHL [18] qui permet d'analyser le spectre lorsque les tenseurs $\bar{g}$ et $\bar{T}$ sont supposés coïncider. Nous donnons ci-dessous (fig.II C3) l'analyse d'un spectre sans couplage hyperfin ($\bar{g}$ cylindrique) et l'analyse d'un spectre rendant compte d'un couplage avec un noyau de spin $\frac{1}{2}$ ($\bar{g}$ également cylindrique). La détermination du tenseur $\bar{D}$ à l'aide d'un spectre de poudre est également possible mais est rendue très vite difficile, notamment lorsque la séparation "singulet triplet" est comparable à l'énergie ZEEMAN électronique. Ce problème a été étudié par ITOH et HAYASHI [19], nous ne l'avons pas traité dans ce travail.

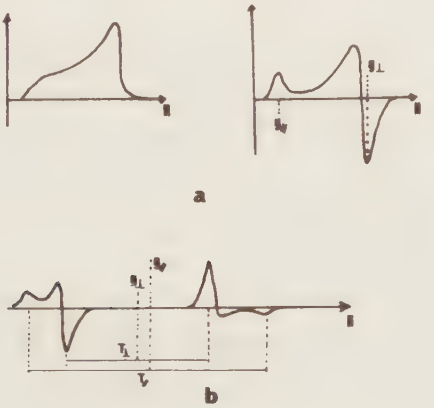


Fig.IIC 3. Spectres R.P.E. de poudre théoriques.
a . Radical sans structure hyperfine.g axial.
spectre d'absorption et première dérivée.
b . Radical avec structure hyperfinedue à un noyau de spin 1/2.(g et T axiaux).

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX, INTERPRETATION ET DISCUSSION

A. CONDITIONS EXPERIMENTALES GENERALES

1. Produits étudiés

Les substances irradiées ont été soit obtenues dans le commerce soit directement synthétisées au laboratoire. Leur pureté a été contrôlée par Résonance Magnétique Nucléaire. à l'aide d'un appareil Perkin Elmer R12.

2. Irradiation des échantillons à température ordinaire

Les substances cristallines sont irradiées à l'aide d'un tube Phillips (type 1559) à anticathode de tungstène. L'échantillon est placé le plus près possible de la fenêtre, une exposition de huit heures correspond à une dose d'environ 2 M.Rad.

La substance est en général contenue dans un tube de quartz ou de verre très fin rempli d'Argon afin d'éviter toute réaction avec l'oxygène de l'air.

3. Obtention des spectres de Résonance Paramagnétique Electronique

Le spectromètre utilisé est un appareil J.E.O.L. ME 1X, travaillant en bande x, la modulation est de 100 kHz, un circuit permet un balayage linéaire du champ dont l'intensité maximum est de 6500 G. Le champ est toutefois recalibré avec un marker avant chaque expérience. Les signaux obtenus correspondent à la première dérivée de la courbe d'absorption.

Un accessoire basse Température fonctionnnant par réchauffement d'azote liquide permet de travailler entre 0°C et -110°C.

a - cas des poudres

Le tube de quartz ayant servi à l'irradiation de la poudre est retourné avant d'être placé dans la cavité afin de ne pas détecter les radicaux susceptibles d'être piégés dans le quartz.

b - cas des monocristaux

Le cristal irradié est positionné sur une tige en "polyméthylmétacrylate" de telle sorte que l'un des axes de repère lié au cristal soit aligné avec la direction Δ perpendiculaire au champ magnétique. Ce positionnement est réalisé à l'aide d'un goniomètre optique STOE (Heidelberg) à deux cercles. Le cristal est alors tourné, dans la

cavité résonante, autour de l'axe Δ à l'aide du petit goniomètre fabriqué par les établissements J.E.O.L. et permettant des mesures au demi degré près.

4. Obtention de monocristaux

Pour être étudiés d'une manière précise par R.P.E., les monocristaux doivent être de taille suffisante et présenter des faces bien formées. Cette dernière condition facilite l'examen de la morphologie du cristal au microscope binoculaire puis au goniomètre optique. Chaque cristal est observé au microscope polarisant afin de s'assurer de l'absence de macles . Deux méthodes ont été utilisées pour l'obtention de monocristaux.

a - évaporation d'une solution

cette méthode donne souvent de très bons résultats. Les propriétés du solvant sont déterminantes. Ce doit être un solvant assez médiocre de la substance à cristalliser (un très bon solvant favorise une trop grande multiplication de germes) et la solution ne doit pas être trop volatile. On détermine empiriquement les conditions optimales en jouant surtout sur la vitesse d'évaporation (forme du récipient, température) ainsi que sur la nature du solvant. (utilisation de mélanges).

b - par courants de convexion

cette méthode utilise le dispositif de la figure III A1. Par évaporation, on recueille un germe bien formé qu'on immerge dans une solution presque saturée à température ordinaire, un gradient de température permet de mettre ce germe au contact d'un courant de solution saturée. Cette technique donne d'excellents résultats mais les conditions expérimentales sont difficiles à obtenir. De très nombreux essais sont nécessaires pour déterminer la température convenable et le choix des solvants est sévèrement limité par la volatilité qui nuit à la conservation d'un seul centre cristallin.

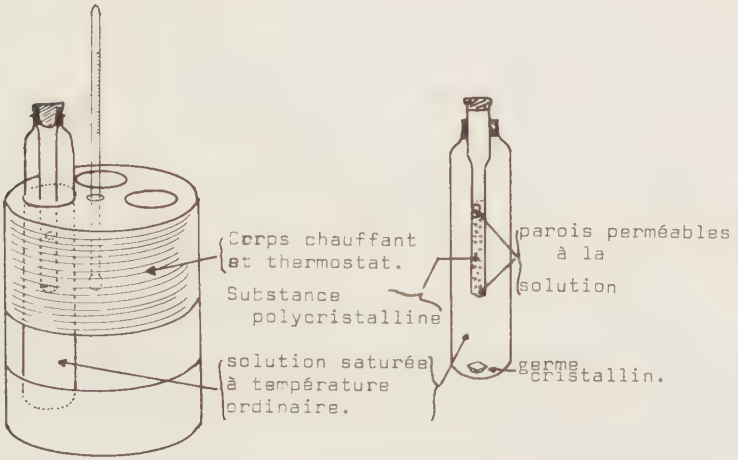


Fig. IIIA 1. Appareil permettant l'obtention de monocristaux de grandes dimensions.

B. RADICAUX LOCALISES SUR LE PHOSPHORE

B.1 Introduction

L'étude des radicaux organiques possédant l'électron non apparié fortement localisé sur le phosphore est facilitée par le fait que, contrairement au cas du soufre ou du silicium, le spin nucléaire de l'unique isotope du phosphore (^{31}P) est de 1/2. La structure électronique de certains radicaux phosphorés non organiques tels que $\dot{P}O_3^{--}$ [20] et $H\dot{P}O_2^-$ [21] est bien connue, et il paraît intéressant de savoir quelles modifications entraîne la substitution d'un oxygène par un noyau benzénique. Comme il serait en outre souhaitable de pouvoir comparer la conformation d'un radical phosphoré avec son homologue azoté, et que les radicaux nitroxides ont déjà fait l'objet de nombreuses études [22], nous nous sommes proposé d'étudier les radicaux suivants : $\Phi_2\dot{P}{=}O$, $\Phi\dot{P}(=O)OH$ et $\Phi\dot{P}(=O)O^-$.

Le premier de ces radicaux a pu être piégé dans un monocristal de diphénylphosphine oxyde [23]. Le deuxième a été étudié piégé dans l'acide phénylphosphinique [24], d'une part dans un monocristal et d'autre part en phase polycristalline. Le troisième radical a été piégé dans des

sels alcalins et alcalino-terreux de l'acide phénylphosphinique; aucun sel ne permettant d'obtenir des monocristaux de taille couvenable, ce radical a été étudié uniquement en phase polycristalline.

B.2. Hamiltonien de spin des radicaux localisés sur le phosphore

L'une des approximations couramment faites lors des études R.P.E. au premier ordre, à savoir le maintien de la direction de quantification du spin électronique le long de la direction du champ magnétique malgré l'interaction hyperfine nucléaire, ne peut plus être admise lorsque l'électron est fortement localisé sur un atome de phosphore. En d'autres termes, les constantes de couplage T ne peuvent plus être considérées comme faibles devant $g\beta H$.[20,31]. Pour résoudre ce problème, il existe une méthode simple,(20,31) utilisée par MORTON lors de ses études sur $\dot{P}O_3^{--}$ et $H\dot{P}O_2^{-}$, mais cette méthode nécessite de pouvoir orienter avec beaucoup de précision le monocristal suivant les trois directions principales du tenseur hyperfin. Il ne nous était pas possible de procéder ainsi car, d'une part le monocristal de diphénylphosphine oxyde n'est pas stable à l'air, ce qui ne permet pas des repérages précis du cristal, et d'autre part la durée de vie des radicaux formés est si courte que l'on ne dispose pas du temps nécessaire à l'orientation du cristal

par rapport au champ et à l'obtention des spectres R.P.E. Nous avons donc repris la théorie d'ABRAGAM et BLEANEY [25] et recalculé les niveaux d'énergie d'un système composé d'un spin nucléaire 1/2 et d'un électron, et soumis à un champ magnétique H, mais ceci sans supposer $T \ll g\beta H$.

Calcul de l'Hamiltonien, transitions, spectre obtenu avec un monocristal

Dans ce calcul nous admettons que les tenseurs hyperfin $\bar{T}$ et spectroscopique $\bar{g}$ ont la symétrie axiale; nous supposons alors que le champ magnétique est perpendiculaire à l'axe OX et nous pouvons ainsi prendre comme Hamiltonien de départ celui choisi par ABRAGAM (25).

$$H = \beta H(g_{\parallel} S_z \cos\theta + g_{\perp} S_x \sin\theta) + T_{\parallel} S_z I_z + T_{\perp}(S_x I_x + S_y I_y)$$

θ représente l'angle entre l'axe OZ et le champ magnétique (fig. III B1).

Nous négligeons dans ce calcul l'effet Zeeman du noyau. Soit S' le repère diagonalisant le terme rendant compte de l'effet Zeeman électronique et soit ϕ la rotation autour de $\vec{ox}$ permettant de passer du repère S au repère S'. Afin de pouvoir résoudre le problème à l'aide d'une perturbation au 2ème ordre, BLEANEY [26] a montré qu'on devait changer le système de référence I en un système I' tel qu'une rotation d'un angle ψ (défini ultérieurement) autour de OY permette de passer de I à I'. En effectuant ces transformations, l'Hamiltonien s'écrit :

$$H = S'_z(g_{//}\beta H\cos\phi\cos\theta + g_\perp \beta H\sin\phi\sin\theta) + S'_z(-g_{//}\beta H\sin\phi\cos\theta + g_\perp\beta H\cos\Phi\sin\theta)$$

$$+ T_{//} S'_z I'_z \cos\Phi\cos\psi$$

$$+ S'_x [I'_x(T_{//}\sin\Phi\sin\psi) - I'_z(T_{//}\sin\Phi\cos\psi)]$$

$$+ S'_z I'_x [T_\perp \sin\Phi\cos\psi - T_{//}\cos\Phi\sin\psi]$$

$$+ T_\perp S'_x [I'_x\cos\Phi\cos\psi + I'_z\cos\Phi\sin\psi] + T_\perp S'_z I'_z \sin\Phi\sin\psi$$

$$+ T_\perp S'_y I'_y$$

ψ est choisi de telle manière que le coefficient de $S'_z I'_x$ s'annule.

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{T_\perp}{T_{//}} \operatorname{tg}\Phi$$

$$H = g\beta H S'_z + T S'_z I'_z + S'_x \frac{T_{//} T_\perp}{T} I'_x - \frac{1}{2}\left\{\frac{T_{//}^2 - T_\perp^2}{T}\right\} \frac{g_{//} g_\perp}{g^2}\sin(2\theta) I'_z$$

$$+ T_\perp S'_y I'_y$$

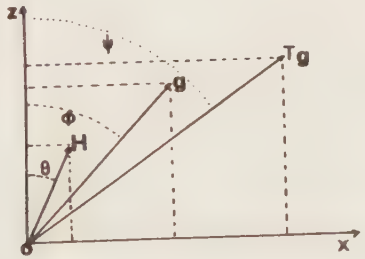


Fig. III B 1. Definition des angles θ, Φ, ψ.

$$g^2 = g_{//}^2\cos^2\theta + g_\perp^2\sin^2\theta$$

$$\sin\Phi = \frac{g_\perp}{g}\sin\theta$$

$$\cos\Phi = \frac{g_{//}}{g}\cos\theta$$

Posons $g\beta H = \nu$

$$\frac{T_{/\!/} T_{\perp}}{T} = k$$

$$\frac{1}{2} \frac{T_{/\!/}^2 - T_{\perp}^2}{T} \frac{g_{/\!/} g_{\perp}}{T^2} \sin(2\theta) = \rho$$

avec $\quad g^2T^2 = g_{/\!/}^2 T_{/\!/}^2 \cos^2\theta + g_{\perp}^2 T_{\perp}^2 \sin^2\theta$

La matrice s'écrit alors:

	$\lvert \alpha_e \alpha_n \rangle$	$\lvert \alpha_e \beta_n \rangle$	$\lvert \beta_e \alpha_n \rangle$	$\lvert \beta_e \beta_n \rangle$
$\langle \alpha_e \alpha_n \rvert$	$\frac{1}{2}\nu + \frac{1}{4}T$	0	$-\frac{1}{4}\rho$	$\frac{1}{4}(k - T_{\perp})$
$\langle \alpha_e \beta_n \rvert$	0	$\frac{1}{2}\nu - \frac{1}{4}T$	$\frac{1}{4}(k + T_{\perp})$	$\frac{1}{4}\rho$
$\langle \beta_e \alpha_n \rvert$	$-\frac{1}{4}\rho$	$\frac{1}{4}(k + T_{\perp})$	$-\frac{1}{2}\nu - \frac{1}{4}T$	0
$\langle \beta_e \beta_n \rvert$	$\frac{1}{4}(k - T_{\perp})$	$\frac{1}{4}\rho$	0	$-\frac{1}{2}\nu + \frac{1}{4}T$

Les niveaux d'énergie sont calculés à l'aide d'une perturbation du deuxième ordre et permettent de déterminer les différences d'énergie entre les transitions observables en R.P.E.

$E\lvert \alpha_e, \alpha_n \rangle \longleftrightarrow E\lvert \beta_e, \alpha_n \rangle$ et $E\lvert \alpha_e, \beta_n \rangle \longleftrightarrow E\lvert \beta_e, \beta_n \rangle$

Ceci nous permet de calculer la position des raies de spectres obtenus avec un appareil fonctionnant en balayage de champ et travaillant à une fréquence ν fixe.

$$(1)\quad \begin{cases} H_- = \frac{1}{g\beta}\left[(h\nu - \frac{T}{2}) - \frac{1}{32(g\beta H + T/2)}\frac{(T_{/\!/}^2 - T_\perp^2)^2}{T^2}\sin^2 2\theta - \frac{1}{8g\beta H}\frac{T_\perp^2(T_{/\!/}^2 + T^2)}{T^2}\right] \\ H_+ = \frac{1}{g\beta}\left[(h\nu + \frac{T}{2}) - \frac{1}{32(g\beta - T/2)}\frac{(T_{/\!/}^2 - T_\perp^2)^2}{T^2}\sin^2 2\theta - \frac{1}{8g\beta H}\frac{T_\perp^2(T_{/\!/}^2 + T^2)}{T^2}\right] \end{cases}$$

(ces deux dernières relations sont écrites en supposant $g_{/\!/} = g_\perp = g$).

Les valeurs de H_+ et H_- ainsi calculées de degré en degré à l'aide d'un ordinateur sont comparées aux valeurs obtenues expérimentalement, par approximations successives de $T_{/\!/}$ et $T_\perp$. On détermine alors les constantes de couplage. En fait, ne pas totalement négliger T devant $g\beta H$ a pour principal effet de faire subir un déplacement "en bloc" à l'ensemble du spectre, ceci affecte la position du centre du spectre mais ne change que très peu les valeurs de $T_{/\!/}$ et $T_\perp$ calculées dans l'approximation de $T \ll g\beta H$. Ceci explique pourquoi le calcul de (1) à l'aide des valeurs de $T_{/\!/}$ et $T_\perp$, déterminées à l'aide de la méthode exposée au paragraphe II C.5.1, donne directement des résultats en accord avec l'expérience.

Cas des spectres de poudre

Lorsque le spectre d'un radical phosphoré est observé en phase polycristalline, les tenseurs spectroscopique et hyperfin peuvent être déduits à l'aide de la

méthode de KNEUBUHL (chap. II §5(2)). Une correction doit également être apportée afin de rendre compte du grand couplage hyperfin dû au phosphore. On peut établir cette correction en déterminant, à l'aide des relations (1), la position des pics correspondant aux composantes parallèles et perpendiculaires. Soit $H_-^{//}$ et $H_+^{//}$ les valeurs du champ auxquelles apparaissent les signaux correspondant aux composantes parallèles, et $H_-^{\perp}$ et $H_+^{\perp}$ celles relatives aux composantes perpendiculaires.

H_- et H_+ sont calculés en prenant $\theta = o$ dans (2), H_- et H_+ en prenant $\theta = \frac{\pi}{2}$. On en déduit :

$$(2)\quad \begin{cases} H_-^{//} = \dfrac{1}{g_{//}\beta}\left\{(h\nu - \dfrac{T}{2}) - \dfrac{1}{8g_{//}\beta H}\cdot 2T_{\perp}^2\right\} \\ H_+^{//} = \dfrac{1}{g_{//}\beta}\left\{(h\nu + \dfrac{T}{2}) - \dfrac{1}{8g_{//}\beta H}\cdot 2T_{\perp}^2\right\} \\ H_-^{\perp} = \dfrac{1}{g_{\perp}\beta}\left\{(h\nu - \dfrac{T}{2}) - \dfrac{1}{8g_{\perp}\beta H}\cdot (T_{//}^2 + T_{\perp}^2)\right\} \\ H_+^{\perp} = \dfrac{1}{g_{\perp}\beta}\left\{(h\nu + \dfrac{T}{2}) - \dfrac{1}{8g_{\perp}\beta H}\cdot (T_{//}^2 + T_{\perp}^2)\right\} \end{cases}$$

Là encore, le deuxième ordre se traduit par de simples translations de chaque composante vers les champs faibles. Pour les grands couplages, de l'ordre de 640 G, la différence de déplacement Δ entre H_+ et H_- n'atteint pas 5 G. La correction sur T étant inférieure à 1 %, nous n'en avons pas tenu compte pour la détermination de T, mais avons utilisé le deuxième ordre dans le calcul de $g_{//}$ et $g_{\perp}$.

B.3. Partie expérimentale

B.3.1 - Synthèse des produits

Diphénylphosphine oxyde

Il existe plusieurs méthodes permettant de préparer la diphénylphosphine oxide [27] [28]. Nous avons utilisé celle de B.B.HUNT et B.C.SAUNDERS [29]:

$(EtO)_2\ PH(:O) \longrightarrow Ph_2P(:O).MgBr \longrightarrow Ph_2PH(:O)$

La préparation correspond à une réaction de GRIGNARD classique dans le diéthyléther. Le bromobenzène, après avoir réagi avec le magnésium, est attaqué par le diéthylphosphite. La diphénylphosphine oxyde est tout d'abord extraite avec de l'acide chlorhydrique à 2 % puis avec du benzène. Cette dernière extraction est contrôlée par des tests à l'eau de brome (la diphénylphosphine oxyde réagit pour donner de l'acide diphénylphosphinique qui précipite). La solution benzénique est séchée et évaporée. On obtient une huile que l'on dissout immédiatement dans l'éther. Au bout d'une nuit à -20° C, la diphénylphosphine oxyde cristallise.

On obtient des monocristaux de diphénylphosphine oxyde de dimensions convenant à une étude R.P.E. en maintenant à -20°C pendant deux à trois semaines des solutions peu concentrées de $Ph_2P\lesssim^{H}_{O}$ dans l'éther.

Acide phénylphosphinique

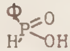
Nous avons utilisé un produit commercial Fluka. Les monocristaux de taille convenable ont été obtenus à partir de solutions aqueuses. Pour cela, nous avons employé le dispositif de la figure(IIIA.1) qui permet de maintenir un germe cristallin dans une solution légèrement saturée.

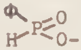
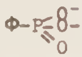
L'acide phénylphosphinique est deutéré par échange dans l'eau deutérée. La deutération du groupement OH est presque immédiate; la deutération de l'hydrogène lié au phosphore est réalisée en maintenant la solution sous reflux pendant une heure. Les deutérations ont été vérifiées par R.M.N.

Sels de l'acide phénylphosphinique

Les sels alcalins et alcalinoterreux de l'acide phénylphosphinique sont en général facilement synthétisés. Ils sont cités pour la première fois dans la littérature par MICHAELIS [30].

Les sels de Ba, Mg, Sr, Ca sont obtenus en neutralisant une solution aqueuse d'acide phénylphosphinique par l'hydroxide de métal alcalinoterreux correspondant. Le sel précipite en concentrant la solution.

Le sel de K a été obtenu en ajoutant du potassium métallique à une solution benzénique de  . La réaction est catalysée en ajoutant une trace d'eau. Le sel, qui précipite, est lavé à l'alcool isopropylique. Le sel de sodium est préparé par neutralisation avec la soude.

Dans tous les cas, les sels ont été passés en R.M.N. afin de s'assurer que le produit obtenu correspondait bien à  et non à  .

Le réseau cristallin de ces sels renferme en général des molécules d'eau (MICHAELIS). Nous avons essayé d'obtenir des monocristaux, mais aucune recristallisation n'a permis d'obtenir un monocristal susceptible d'être étudié en R.P.E.

B.3.2 - Conditions d'irradiation et d'obtention des spectres

Diphénylphosphine oxyde

Les manipulations avec la diphénylphosphine oxyde sont délicates car les cristaux sont très hygroscopiques. Les monocristaux sont placés sous argon dans des tubes de verre et scellés. On les irradie huit heures aux rayons X. Les opérations qui suivent sont réalisées dans une petite boîte à gants conçue à cet effet, et qui permet de tra-

vailler sous une atmosphère d'argon pur. Le monocristal est enlevé du tube de verre et placé dans un petit cylindre en plexiglas où il est maintenu par de la graisse de silicone. Les dimensions de ce cylindre sont : diamètre 3,5 mm, hauteur 4,0 mm et épaisseur des parois 0,2 mm. Ce positionnement est critique car c'est de lui que dépend le nombre de sites observés dans certaines orientations. On fait en sorte que l'axe OY du cristal (figure III B2) soit aligné avec l'axe de symétrie du cylindre. Mais ce repérage est effectué à l'oeil nu dans des conditions peu favorables, et la précision n'est pas très grande.

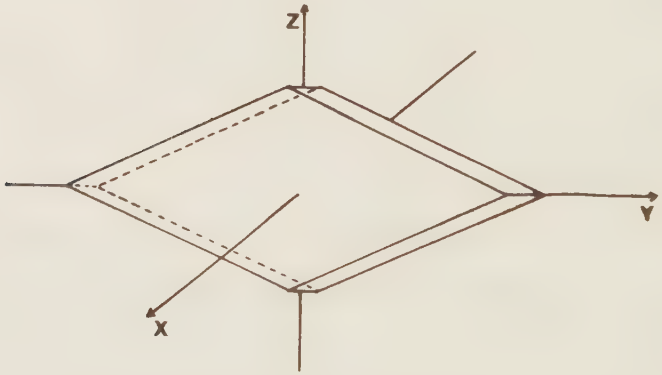


Fig. IIIB 2. Monocristal de diphénylphosphine oxyde étudié par R.P.E.

La face ouverte du cylindre est alors très soigneusement obturée avec une membrane imperméable à l'air; le cylindre est placé dans un étrier en plexiglas fixé sur la tige du goniomètre descendant dans la cavité de l'appareil R.P.E. Ce procédé permet d'explorer les trois plans de référence liés au cristal. L'ensemble de la manipulation doit être effectué assez rapidement car le temps de vie du cristal limite la durée de l'opération qui doit être terminée au bout de six heures.

Acide phénylphosphinique

Les monocristaux deutérés et non deutérés obtenus, susceptibles d'être étudiés en R.P.E., se présentent sous la forme de surfaces tabulaires allongées qui permettent le choix d'un repère. Ces cristaux sont observés au microscope polarisant afin de s'assurer qu'il s'agit bien de monocristaux. Lors de l'évaporation de solutions aqueuses d'acide phénylphosphinique, il est possible d'obtenir de très petits monocristaux ayant une apparence bien différente puisqu'il s'agit de troncs de pyramide à base carrée. Il est malheureusement totalement impossible d'étudier ces derniers cristaux par R.P.E.,

mais il nous a semblé néanmoins probable que la symétrie réelle était plus élevée que ne le laissait supposer l'aspect des monocristaux utilisés. Une étude aux rayons X effectuée par le Dr R. GERDIL nous a effectivement confirmé que l'acide phénylphosphinique ne cristallisait pas dans le système monoclinique , mais dans le système orthorombique (groupe spécial $Pmn2_1$ ou Pmmm).

Les monocristaux sont irradiés entre sept et quatorze heures aux rayons X sous argon. Ils sont ensuite positionnés de la manière habituelle le long de la tige du goniomètre (OX est choisi perpendiculaire à la grande surface plane, OY est aligné avec la direction d'allongement).

Sels de l'acide phénylphosphinique

Les sels de l'acide phénylphosphinique, broyés en poudre sous argon, sont placés dans des tubes de quartz, scellés sous argon et irradiés 12 heures aux rayons X. Le tube est alors retourné afin que les centres créés dans le quartz soient à l'extérieur de la cavité R.P.E. lors de l'obtention des spectres.

Etalonnage du champ

Le champ a été étalonné avec Mn^{++} dans CaO avant et après l'obtention des spectres de la diphénylphosphine oxyde irradiée. Les spectres ont été obtenus en présence, dans la cavité, de DPPH.

Les spectres de l'acide phénylphosphine et de ses sels ont été obtenus en présence des signaux de Mn^{++} dans CaO.

B.3.3 - Spectres R.P.E. obtenus

a. spectres obtenus avec des monocristaux

Diphénylphosphine oxide

Un spectre typique obtenu avec un cristal de diphénylphosphine oxyde irradié est reporté sur la figure III B3.

Fig.IIIB 3: Spectre R.P.E. obtenu avec un monocristal de $\Phi_2P(H)O$, fraichement synthétisé, irradié aux rayons X.
(H_o dans le plan YOZ)

Il se compose essentiellement de deux doublets séparés d'environ 400 G. Remarquons qu'un monocristal "âgé" fraîchement irradié présente un spectre beaucoup plus riche (fig. III B4), puisqu'en plus de ces deux doublets existe également un motif central de forte intensité. Il semble très vraisemblable que ce motif central soit dû à la présence, dans le cristal de diphénylphosphine oxyde, de molécules d'acide diphénylphosphinique.

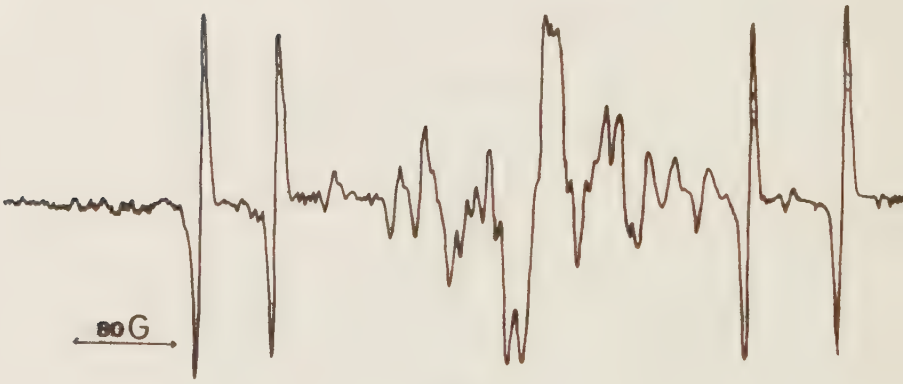
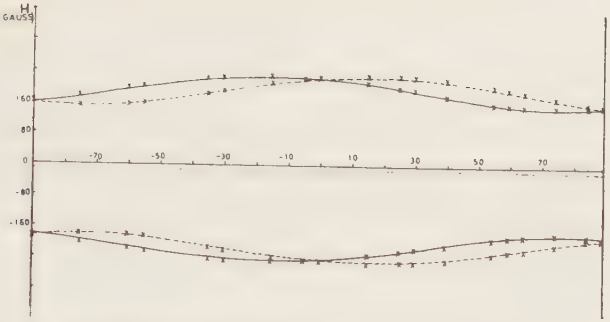
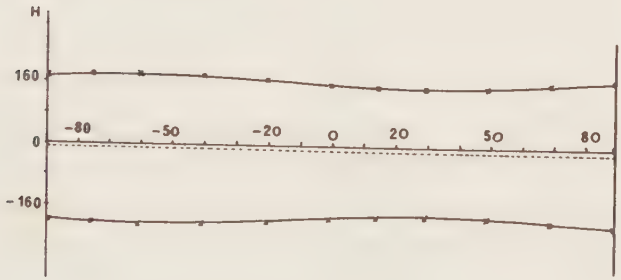


Fig. IIIB 4. Spectre R.P.E. d'un monocristal âgé de Φ_2P(H)O, fraichement irradié aux rayons X.

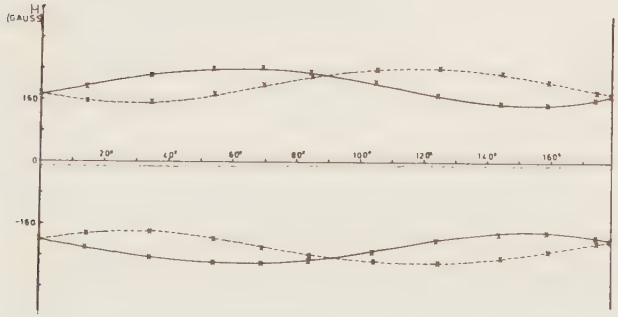
La figure III B5 rend compte de la variation de la position des signaux avec l'orientation du champ. On voit que, pour l'un des positionnements du cristal (direction du champ appartenant au plan XOY),



a. H_o dans le plan XOz



b. H_o dans le plan XOY



c. H_o dans le plan YOZ

Fig.IIIB 5. Radical $\Phi_z^{\dot{D}}=0$ .Courbes donnant la position des signaux en fonction de l'orientation du champ,recalculées avec T=513G,T=327,5G.
Les x représentent les points expérimentaux

les deux doublets laissent la place à deux pics simples. Cette situation est d'ailleurs délicate à obtenir puisqu'elle correspond à un alignement rigoureux de l'axe OY avec le grand axe du cylindre.

L'intensité comparable des quatre signaux ainsi que l'examen des courbes de la figure (III B5) indiquent que deux centres paramagnétiques sont présents dans le cristal. Le grand écart séparant les deux doublets (ou les deux singulets) est en accord avec un radical possédant l'électron non apparié fortement localisé sur le phosphore. Le spectre peut donc être analysé comme étant dû au radical $\Phi_2\dot{P} = O$ piégé dans le réseau cristallin monoclinique de la diphénylphosphine oxyde.

Acide phénylphosphinique

cristal non deutéré

Le spectre d'un monocristal d'acide phénylphosphinique irradié huit heures est représenté sur la figure III B6.

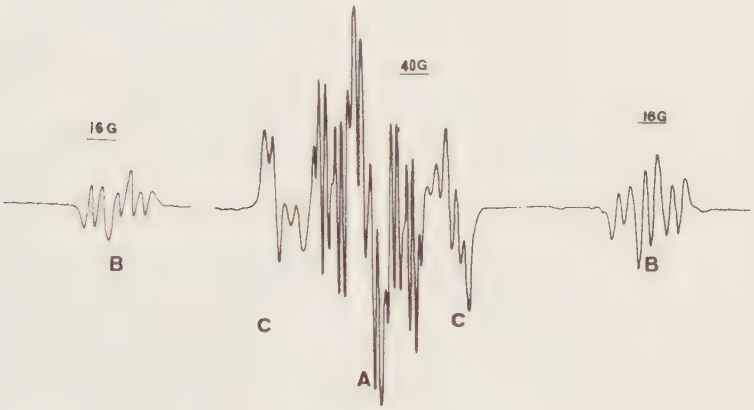


fig IIIB 6. Exemple de spectre R.P.E.obtenu avec un monocristal de $\Phi_H^{}$>P(O)OH irradié.*

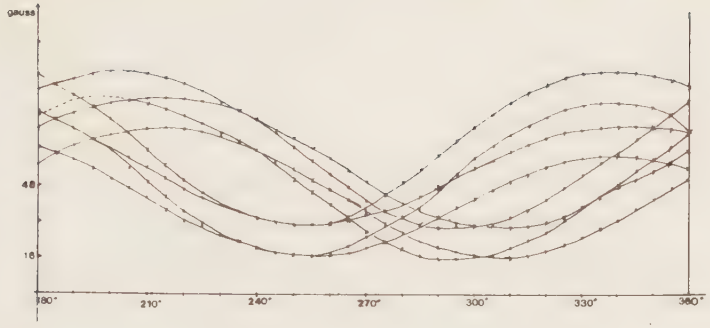
Deux motifs sont observables : le premier motif (A) central possède une structure très riche; le deuxième motif (B), qui possède également une belle structure hyperfine, est divisé en deux groupes séparés l'un de l'autre d'environ 550 G. L'irradiation excessive d'un cristal (14 heures) provoque l'apparition d'un cristal supplémentaire (C)

*Les trois parties du spectre ont été obtenues séparément. La différence de phase est due à un réglage différent de la cavité.

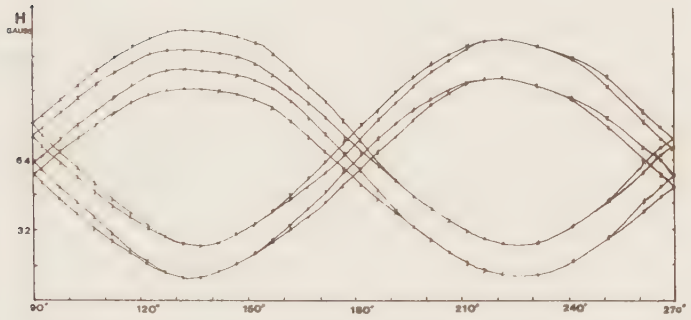
situé de part et d'autre du motif (A). Il est intéressant de noter que l'apparition de (C) est accompagnée d'une décroissance du signal (B).

Le signal (B), par suite de son grand couplage hyperfin, correspond très probablement au radical $\Phi\text{-}\dot{P}\lesssim^{O}_{OH}$ que nous nous proposons d'étudier. Le radical responsable du signal (A) n'entre pas dans le cadre de notre étude puisque le regroupement des raies autour de $g \simeq 2{,}0036$ indique que l'électron non apparié est certainement fort peu localisé sur l'atome de phosphore (fig. III B14). Le signal (C) offrirait plus d'intérêt mais sa superposition avec le motif central pour de très nombreuses orientations ne permet pas une véritable analyse du radical correspondant.

Le signal (B), qui se compose de huit raies qui très souvent se chevauchent, a cependant pu être étudié en fonction de l'orientation du champ. Les courbes correspondantes sont reportées sur les figures (III B7 et III B10(fig.b)). Mais l'analyse de ces courbes est très complexe et le problème ne peut être élucidé qu'en étudiant le cristal deutéré.



a)



b)

Fig.IIIB 7. Variation,en fonction de l'orientation du champ,de la position des signaux R.P.E. obtenus avec un monocristal de $\Phi_{H'}$-P(O)OH.
a)Signaux **B** à champ faible.(champ dans YOZ).
b)Signaux **B** à champ fort.(champ dans XOZ).
l'origine des ordonnées est arbitraire.

- cristal deutéré

La deutération de l'acide phénylphosphinique provoque une simplification très sensible du spectre notamment en ce qui concerne le signal (B). En effet, quatre pics seulement composent chacun de ces deux motifs, et, pour deux positionnements, deux signaux seulement sont observables (fig.III B8). Nous avons reporté sur la figure (III B9) la variation de ces pics en fonction de l'orientation du champ. Ces courbes, qui sont à confronter avec celles obtenues avec le produit non deutéré, correspondent à quatre sites paramagnétiques, de nature fort similaire, que l'on peut analyser.

La comparaison des courbes de la figure (III B7) avec celles de la figure (III B9) ainsi que l'examen de la figure (III B11) montre, une évolution parallèle des signaux du produit deutéré avec ceux du produit non deutéré. Le cristal du produit non deutéré étant positionné suivant des axes très légèrement désalignés par rapport à ceux du produit deutéré, les quatre sites sont parfois distincts pour les rotations autour de OX et OY. Mais l'allure générale des courbes est bien conservée et il est clair que la différence entre ces courbes

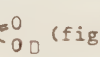
Fig.IIIB 8. Spectre R.P.E.obtenu avec un monocristal de $\Phi_{D}^{\sim}P(O)OD$ irradié.
(Champ H_0 dans le plan XOZ)

réside en un simple dédoublement des pics lorsqu'on passe de à . Ces observations permettent de penser que les radicaux formés sont respectivement et

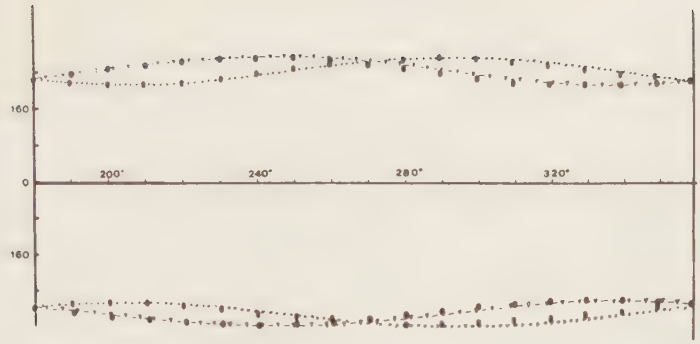
b. spectres obtenus en phase polycristalline

Acide phénylphosphinique

Le spectre R.P.E. de comprend deux motifs : un motif central (A) bien résolu et de très forte intensité, et un motif (B) situé à environ 300 G de part et d'autre du centre du spectre. Les signaux (A) étant d'intensité beaucoup plus grande que (B), la figure (III B11) reproduit le spectre en utilisant deux échelles différentes. Le détail de (B) est ainsi bien visible.

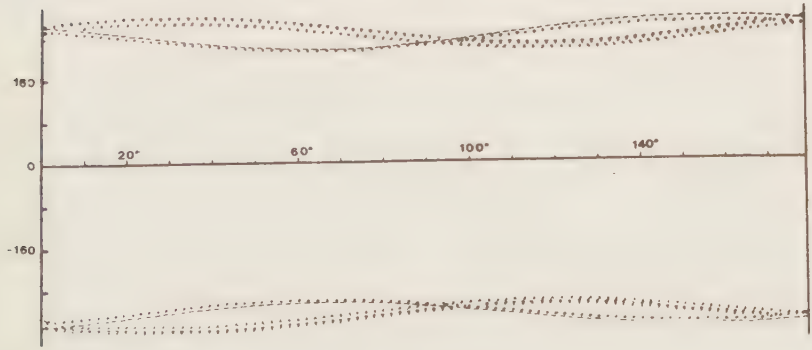
Le spectre R.P.E. de  (fig. III B11) diffère du spectre précédent sur deux points :

1. le motif central (A) est moins bien résolu.
2. le motif latéral (B) passe de quatre signaux à deux signaux. La disposition des raies indique que cette partie de spectre subit un dédoublement lorsqu'on passe du produit deutéré au produit non deutéré.



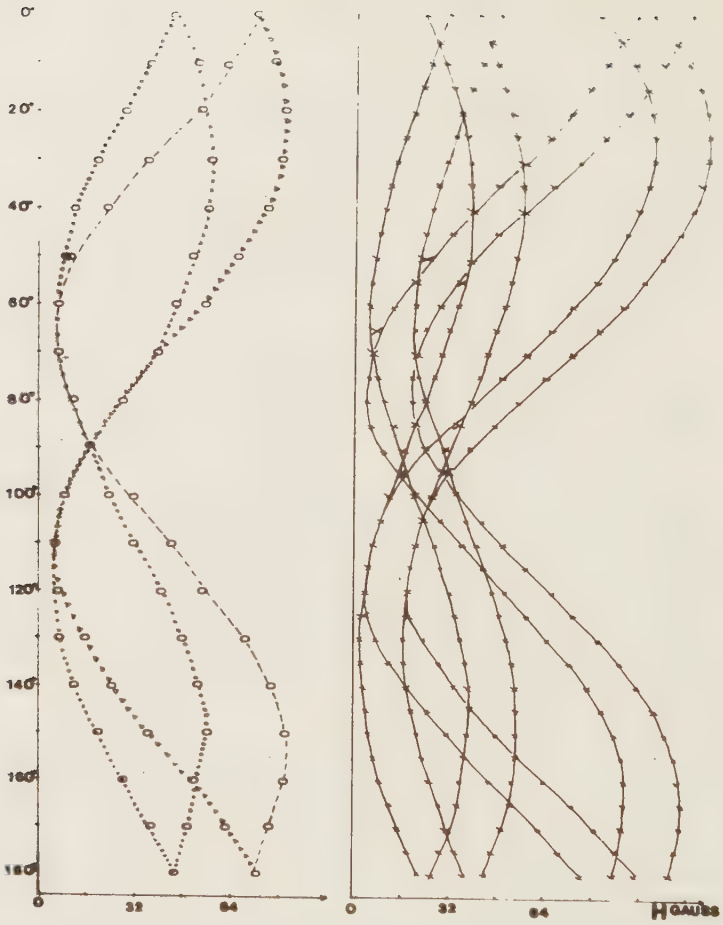
a) Rotation dans le plan YOZ.

b) Rotation dans le plan XOZ.



c) Rotation dans le plan XOY

Fig.IIIB 9. Variation,en fonction de l'orientation du champ,de la position des signaux B obtenus avec un monocristal de $(NH_4)_2P(O)OD$ irradié.
●:points expérimentaux.
Les courbes sont calculées à patir du tableau(IIIB 3)



Courbes a monocristal irradié.

Courbes b monocristal irradié.

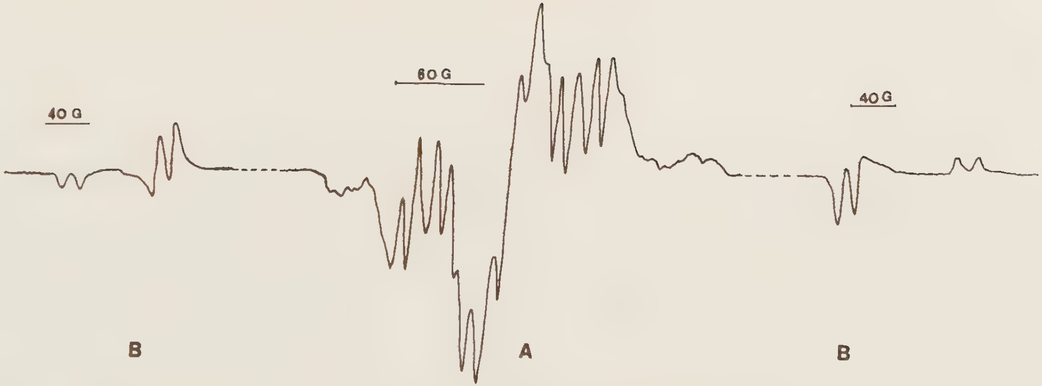
Fig IIIB 10. Variation de la position du signal en fonction de l'orientation du champ. Rotation du cristal autour de OZ. Seule la composante à champ élevé est représentée.
courbes a: courbes recalculées et points expérimentaux
courbes b: Courbes expérimentales.

Le motif (B) du spectre de $\Phi(D)P(=O)OD$ correspond au spectre de poudre typique d'un radical comportant un noyau N_1 de spin 1/2 et dont les tenseurs hyperfin et spectroscopique ont la symétrie axiale. L'existence d'un deuxième noyau N_2 de spin 1/2 mais de couplage nettement plus faible avec l'électron non apparié provoque un dédoublement du signal précédent et permet donc d'analyser le spectre de l'acide phénylphosphinique non deutéré.

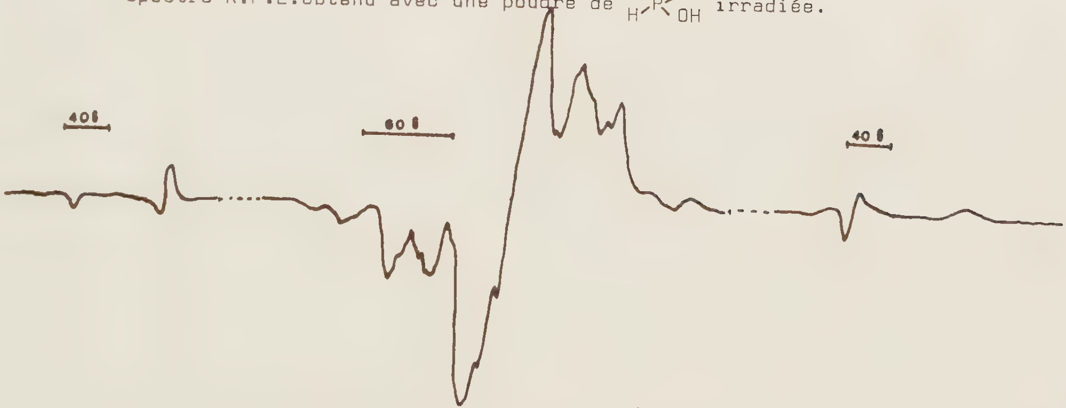
Le couplage d'un proton en α d'un atome de phosphore, sur lequel est localisé l'électron, est de l'ordre de 85 G (31), soit six fois plus grand que celui observé ici. Le splitting considéré est vraisemblablement dû au proton du groupement oxydrile. Le radical étudié ne peut donc pas être $H-\dot{P}(=O)OH$.

L'écart d'environ 600 G entre les deux composantes de (B) et le dédoublement, d'environ 15 G, dû à l'existence d'un proton, permettent de penser que la nature du radical créé en irradiant $\Phi(H)P(=O)OH$ répond à la formule $\Phi-\dot{P}(=O)OH$.

La partie (B) du spectre du produit non deutéré a été étudiée à basse température; malheureusement, à 77^0 K, aucun changement significatif n'in-



Spectre R.P.E.obtenu avec une poudre de $\phi(H)P(=O)OH$ irradiée.



Spectre R.P.E. obtenu avec une poudre de $\phi(D)P(=O)OD$ irradiée.

Fig.IIIB 11

tervient dans le dédoublement dû au proton de OH et aucun renseignement ne peut être acquis concernant le mouvement intramoléculaire.

L'étude du radical responsable du motif (A) n'entre pas dans le cadre de ce travail puisque l'ordre de grandeur des interactions hyperfines indique que l'électron n'est guère localisé sur l'atome de phosphore. Néanmoins, nous essaierons de discuter la nature de ce radical au paragraphe III B4.

Sels alcalino-terreux

Les sels de Mg^{++}, Ca^{++}, Sr^{++} et Ba^{++} irradiés présentent tous des spectres très intenses (fig. III B12 a-b-c et III B13 a). Tous ces spectres comprennent un motif central (A) non analysé, et un motif latéral (B) correspondant au spectre de poudre d'un radical comprenant un noyau de spin 1/2. Les seules différences existant entre ces quatre spectres (motif B) résident dans la position des signaux, signaux que l'on peut expliquer en supposant l'existence du radical anion $\Phi\text{-}\dot{P}\lesssim^{O}_{O^-}$.

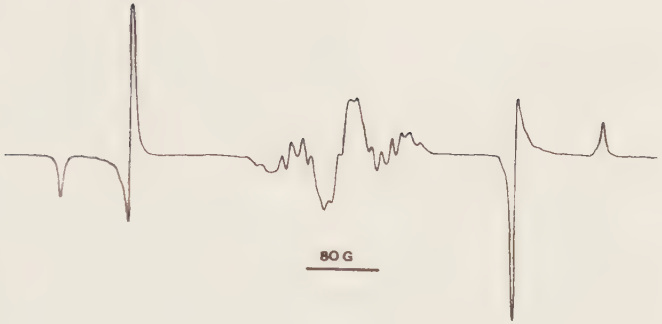
a) Sel de Mg^{++}.

b) sel de Ca^{++}.

c) sel de Sr^{++}.

80 G

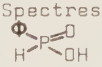
Fig.IIIB 12. Spectres R.P.E.obtenus avec des sels de .(Poudres irradiées).



a) Sel de Ba^{++}.

b) Sel de Na^{+}.

c) Sel de K^{+}.

Fig. IIIB 13. Spectres R.P.E. obtenus avec des sels de  .(Poudres irradiées).

Sels alcalins

Les sels de K^+ et de Na^+ irradiés donnent des spectres dont la partie latérale (B) est facilement observable. Le sel de sodium piège deux radicaux fortement localisés sur l'atome de phosphore, les quantités respectives de ces deux radicaux R_1 et R_2 étant très différentes, (fig. III B 13) l'analyse du spectre peut être effectuée sans ambiguïté. Le sel de potassium piège également deux radicaux localisés sur l'atome de phosphore, mais les intensités relatives à ces deux signaux sont tout à fait comparables (fig. III B 13). Il ne paraît pas possible d'analyser ce spectre d'une manière définitive puisqu'on ne sait pas choisir parmi les combinaisons éventuelles des composantes parallèles et perpendiculaires.

B.3.4 - Résultats : Tenseurs de couplage hyperfin et spectroscopique.

Radical $\overset{\Theta}{\Phi}\overset{\cdot}{P} = O$

La présence de deux sites magnétiques dans le monocristal conduit à deux combinaisons possibles des courbes de la figure (III B 5). Le problème du choix entre ces deux combinaisons est facilement résolu en étudiant un

cristal pour lequel l'axe OY n'est pas parallèle à l'axe du cylindre. Pour une telle situation en effet, le plan dans lequel est tourné le champ n'est jamais confondu avec le plan de symétrie du cristal, les sites sont toujours distincts, notamment pour les points communs aux différents positionnements du cristal (H parallèle à OX', OY', OZ'). Cette étude permet d'attribuer chaque courbe de la figure (IIIB 5) au site correspondant. Une analyse, à l'aide de la méthode de SCHONLAND, fournit les valeurs principales du tenseur hyperfin :

site 1	513 331 324	tenseur I
site 2	513 332 323	tenseur II

Les cosinus directeurs des directions principales sont également calculés et sont donnés dans le tableau (III B1).

	couplage hyperfin	cosinus directeurs		
		/X	/Y	/Z
site 1	513 G	-0,23	0,45	0,85
	331 G	0,47	0,82	-0,30
	324 G	0,84	-0,32	0,41
site 2	513 G	-0,23	0,45	-0,85
	332 G	0,45	0,83	0,30
	323 G	0,85	-0,31	-0,40

TABLEAU III B1

Ces directions principales confirment l'existence de deux sites radicalaires de même nature. Une symétrie par rapport au plan XOY permet de passer de l'un à l'autre. Ceci est en accord avec l'aspect extérieur du monocristal.

Afin de déterminer la correction due au grand couplage du phosphore, nous avons ramené les tenseurs (I) et (II) à des tenseurs ayant la symétrie axiale. Ceci revient à donner les valeurs de T à $\pm$ 4,5 G près, soit une erreur de l'ordre de 1,5 %, ce qui est compatible avec la précision expérimentale.

D'où les valeurs :

$T_{//}$ = 513 G $\qquad$ $T_{\perp}$ = 327,5 G

Ces valeurs ont été substituées dans les relations (2) et on en a déduit l'ordre de grandeur du déplacement du spectre dû au 2ème ordre (10 Gauss), ce qui permet de déterminer une valeur approximative de g. Les spectres sont recalculés avec cette valeur de g. Ces spectres sont rapportés sur la figure (III B5) en présence des points expérimentaux. On voit que l'accord est tout à fait satisfaisant.

La position des milieux des points expérimentaux laisse supposer un caractère fortement isotrope du facteur g, la correction du deuxième ordre n'infirme pas cette constatation et ramène, pour chaque orientation du champ, la position du centre du spectre dans une position très proche du DPPH : soit g = 2,0036 ± 0,0005.

- Radical $\Phi-\dot{P}\begin{smallmatrix}=O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$

(1) Etudié en phase polycristalline

Les constantes de couplage de l'électron avec le phosphore ont tout d'abord été déterminées à l'aide des composantes parallèles et perpendiculaires mesurées sur le spectre du produit deutéré. Ces constantes ont ensuite été mesurées sur le spectre du produit non deutéré à partir des milieux des dédoublements dus à l'hydrogène. Les résultats, exactement identiques dans les deux cas, sont $T_{\parallel}$ = 667 G et $T_{\perp}$ = 476 G.

Les constantes de couplage du proton du groupe OH, mesurées sur le spectre de $\Phi-\dot{P}\overset{\nearrow O}{\underset{\searrow}{=}}_{OH}$ sont $T_{H//} = 17,6$ G et $T_{H\perp} = 15,2$G.

Après la correction du second ordre, les valeurs de $g_{//}$ et $g_{\perp}$ sont déterminées sur les deux spectres. Un même couple de valeurs est alors obtenu : $g_{//} = 2,0023$ $g_{\perp} = 2,0034$.

(2) Etudié en phase monocristalline

Les courbes expérimentales de la figure (IIIB 9) peuvent être associées de très nombreuses manières. Nous avons admis que chacune des deux courbes des plans XOZ et YOZ correspondait à deux sites équivalents. La faible différence entre $g_{//}$ et $g_{\perp}$, déterminée avec les spectres de poudre, permet de penser que dans chaque plan les signaux à champ faible et à champ fort d'un même site se conduisent d'une manière à peu près symétrique avec l'orientation du champ. Soit A et B les signaux du plan YOZ, 1 et 2 ceux du plan XOZ et I II III IV ceux du plan XOY. Les associations du type (A,1,I), (B,2,IV), (A,1,II) et (B,2,III) conduisent respectivement aux tenseurs diagonalisés suivants :

670	665	654	648
479	479	555	543
476	471	416	418
M_1	$M_{1'}$	M_2	$M_{2'}$

Or, par suite de la symétrie liant les courbes expérimentales, on s'aperçoit que des modifications apportées dans les associations des signaux ne font que changer les signes des termes non diagonaux des tenseurs originaux : les permutations suivantes changent un signe : A$\longleftrightarrow$B, 1$\longleftrightarrow$2, I $\longleftrightarrow$II, III$\longleftrightarrow$IV, II$\longleftrightarrow$IV, par contre, I$\longleftrightarrow$IV, III $\longleftrightarrow$II, changent deux signes. Or un changement de signe non diagonal fait passer des valeurs propres M_1 aux valeurs propres M'_1 et réciproquement. (De même passe-t-on de M_2 à M'_2). Comme le changement de deux signes non diagonaux ne change pas les valeurs propres, M_1, $M_{1'}$, M_2 et M_2' sont les quatre seuls tenseurs diagonalisés auxquels peuvent conduire les courbes expérimentales. Les spectres en phase polycristalline ayant montré que $\overline{T}$ possède la symétrie axiale, ceci nous oblige à éliminer les tenseurs M_2 et M'_2. Une association de courbes conduisant aux matrices M_1, M'_1 est représentée par : (A, 1, I), (A, 2, II), (B, 2, IV), (B, 1, III). Une telle association conduit aux cosinus directeurs suivants :

valeur principales	directions principales			valeur principales	directions principales		
	/X	/Y	/Z		/X	/Y	/Z
672 G	$\mp$0.63	0.34	0.69	665 G	$\mp$0.62	0.31	-0.71
479 G	$\mp$0.75	-0.45	-0.46	471 G	$\mp$0.77	-0.35	0.52
476 G	$\pm$0.15	-0.82	0.54	479 G	$\pm$0.08	-0.87	-0.46

Tableau III B2

Ces valeurs ont été utilisées pour tracer les courbes de variations angulaires au 1er et au 2ème ordre. Elles sont en accord avec les résultats expérimentaux.

Une grande imprécision existe sur les directions principales relatives à T_2 et T_3. Ceci est naturel car la différence (T_2 - T_3) est suffisamment faible pour qu'on puisse considérer la symétrie du tenseur comme axiale. Ces résultats montrent que les quatre sites sont reliés par des réflexions dans des plans de symétrie (YOZ et XOY). En outre, les valeurs principales sont suffisamment proches entre les quatre sites (différence maximum de 8 G entre les valeurs parallèles, soit une précision de 1,5 %) pour qu'on admette qu'une seule espèce radicalaire se trouve piégée dans le réseau cristallin. Les valeurs moyennes du tenseur hyperfin relatif au phosphore sont alors (en Gauss) :

$$\begin{vmatrix} 661 & & \\ & 477 & \\ & & 475 \end{vmatrix}$$

Un tel tenseur est en excellent accord avec celui trouvé en phase polycristalline. Le tenseur hyperfin relatif au proton mesuré sur la poudre étant compatible avec les dédoublements observés sur le monocristal non deutéré, nous n'avons pas cherché à déterminer les constantes hyperfines du proton sur le monocristal. Une telle étude n'aura vraiment d'intérêt que lorsque nous connaîtrons la structure cristalline de $\overset{\Phi}{\underset{H}{>}}P\lessdot^{O}_{OH}$.

Ion radical $\Phi-\dot{P}\lessgtr^{O}_{O^-}$.

Nous avons reporté dans le tableau (III B3) les constantes de couplage hyperfin et les valeurs de $g_{//}$, $g_{\perp}$ et g_{moyen} corrigées relatives aux sels alcalino-terreux. Les valeurs concernant le sel de Na correspondent au signal de faible intensité R_1 et de forte intensité R_2.

Pour les radicaux piégés dans $\left[\Phi-\dot{P}\lessgtr^{O}_{O^-}\right] K^+$, nous ne donnons, à titre indicatif, que les constantes déterminées soit en supposant les radicaux de même tenseur hyperfin mais de facteur g différent, soit en supposant les facteurs voisins mais les constantes hyperfines différentes. Remarquons, qu'une autre interprétation du spectre est cependant possible; elle consiste à supposer que, puisque $\left[\begin{matrix}\Phi\\ H\end{matrix}\!\!>\!\!P\lessgtr^{O}_{O^-}\right] K^+$ cristallise en emprisonnant deux molécules d'eau, on observe un couplage avec un proton qui se traduit par des dédoublements de 8 G (couplage isotrope).

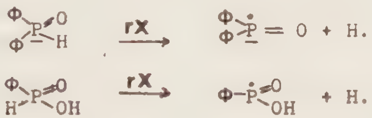
substance irradiée	radical piégé	$T_{//}$ (G)	$T_{\perp}$ (G)	g_{moyen}	$g_{//}$	$g_{\perp}$
		513	327,5	$2,003_6$		
		667	476	$2,003_0$	$2,002_3$	$2,003_4$
		640	451	$2,001_9$	$2,001_1$	$2,002_7$
		630	450	$2,001_8$	$2,000_9$	$2,002_3$
		608	432	$2,001_7$	$2,001_0$	$2,002_1$
		588	413	$2,000_9$	$1,999_7$	$2,001_5$
		545 **628**	377 **444**	$2,001_3$ **$2,001_0$**	$2,000_1$ $1,999_1$	$2,002_0$ 2,0020
		616 ou 607 624	44o 432 449			

Tableau IIIB 3. Paramètres expérimentaux obtenus avec les radicaux organophosphorés étudiés.

B.4 - Discussion des résultats

B.4.1 - Action des rayons X sur les substances du type $\Phi(R)P(=O)H$.

L'action des rayons X sur ces substances phosphorées est totalement comparable à celle des rayons ionisants sur les composés carbonés comprenant une liaison C-H. Bien que la liaison P-H ne soit pas d'énergie particulièrement faible (77 kcal / mole),(32), elle se rompt préférentiellement à la liaison P-C (65 kcal / mole) (33) ce qui est normal par suite de l'effet de cage.



Par contre, lorsque la désactivation de la molécule ($R_3P{=}O$) ne met pas en concurrence la rupture P-C avec la rupture P-H, on observe la scission P-C. C'est le cas par exemple de la triphénylphosphine oxyde qui, exposée aux rayons X, piège le radical $\Phi_2\dot{P}{=}O$ (LUCKEN et MAZELINE) (34).

Dans le cas de substances minérales, des radicaux d'origine différente de celle mentionnée plus haut sont :
-soit inexistants (orthophosphite de sodium : Na_2HPO_3) - soit directement reliés au même processus de formation. C'est le cas, par exemple, de la création de $O_2\dot{P}PHO_2^{2-}$ (31) :

$$H_2PO_2^- \xrightarrow{\gamma} \dot{H}PO_2^-$$

$$H_2PO_2^- + \dot{H}PO_2^- \longrightarrow O_2PPHO_2^{2-} + H_2$$

MORTON (31) a bien signalé, dans le cas de l'irradiation de l'hypophosphite d'ammonium, l'existence de signaux entre 3100 G et 3300 G; mais il n'a pu qu'émettre une hypothèse sur leur origine en supposant l'existence de NH_3^+, il ne donne aucune description du spectre obtenu. Toutefois, KEEN (21) a constaté, sans pouvoir l'expliquer, l'existence d'un spectre de très riche structure centré sur g = 2,003 en irradiant $Ca(H_2PO_2)_2$.

Les spectres R.P.E. obtenus nous ont montré que l'irradiation de cristaux du type $\Phi R{>}P{<}^{O}_{H}$ ne produisait pas exclusivement le radical $\Phi R{>}\dot{P}=O$ et qu'une autre espèce radicalaire était souvent piégée. Dans le cas de la diphénylphosphine oxyde l'irradiation d'un cristal non fraîchement synthétisé permet d'obtenir un spectre R.P.E. très riche (fig. III B). Le motif supplémentaire, partie centrale

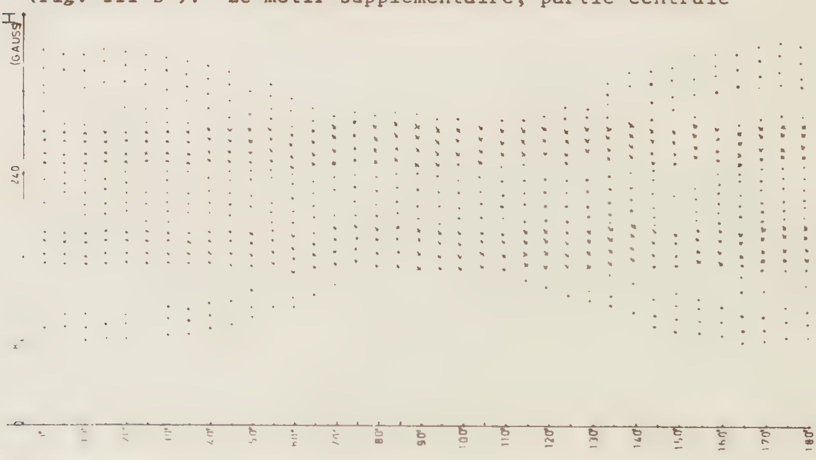
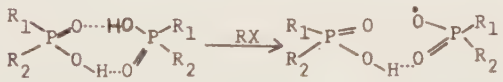


Fig. IIIB14. Radicaux piégés dans $\Phi H{>}P(=O)OH$. Variation des signaux centraux A et C en fonction de l'orientation du champ — O_G arbitraire.

du spectre, ressemble fortement au signal obtenu après irradiation d'un monocristal de $(\phi_2)\,R^{O}_{OH}$. L'irradiation à température ordinaire d'un monocristal d'acide phénylphosphinique ne nous a en effet pas permis d'observer de composantes à grand couplage hyperfin. Il est donc probable que le centre du spectre de la figure (III B 4) soit dû à la transformation d'une partie de $\phi_2 P^{H}_{O}$ en $\phi_2 P^{O}_{OH}$. Cette hypothèse est en accord avec l'existence de signaux centraux sur les spectres obtenus avec l'acide phénylphosphinique irradié. Il ne nous a pas été possible de déterminer avec certitude la nature du radical responsable de ces signaux. Deux mécanismes peuvent cependant être invoqués :

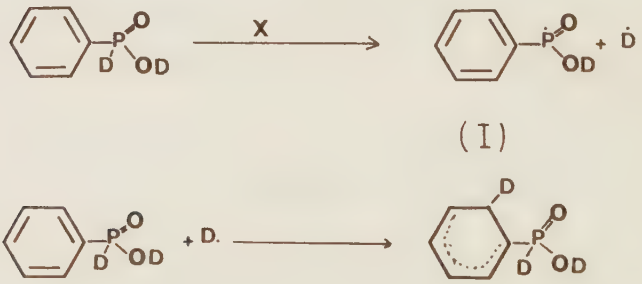
- On sait que les molécules du type $R_2P^{O}_{OH}$ sont encore plus fortement associées par pont hydrogène que les acides carboxyliques (PEPPART) (35), et une hypothèse expliquant la faible localisation de l'électron sur le phosphore consisterait à admettre l'existence de cycles tels que :



Remarquons toutefois que la liaison OH a une énergie de 109 kcal et que sa rupture pose des problèmes énergétiques. En outre, une telle situation ne peut pas être prise en considération dans le cas de sels ΦP^{O}_{O-} bien que, pour les radicaux correspondants, le motif central soit

également présent. Une modification plus profonde du système serait nécessaire, permettant la délocalisation de l'électron sur un grand nombre de molécules. Bien que l'augmentation du signal central avec la dose d'irradiation soit compatible avec une telle modification, cette hypothèse ne nous paraît guère satisfaisante.

- En fait, il nous paraît plus probable que la structure hyperfine observée corresponde à un couplage avec des atomes d'hydrogène benzéniques. Dans le cas d'une molécule du type , la simplification de la structure hyperfine du signal (A) (figs. III B6, III B8, III B11) entraînée par la deutération des hydrogènes directement fixés à l'atome de phosphore est en accord avec le mécanisme supposé :



(I)

(II)

On sait en effet que le radical cyclohexadiényl est un intermédiaire intervenant dans les réactions de substitution radicalaire du benzène (DEWAR) (36); on peut donc admettre qu'après la rupture d'une liaison P-D le deutérium libéré vient se fixer sur le noyau benzénique d'une molécule voisine, provoquant ainsi la formation du radical (II). Un tel processus a déjà été proposé par KOTSCH (37) dans le cas du fluorène et des carbazoles et par GORDY dans le cas du DL - Tryptophane (38).

A partir des valeurs trouvées dans la littérature (tableau III B6), on peut évaluer la partie du spectre recouverte par un radical du type (II).

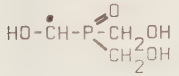
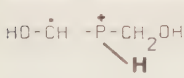
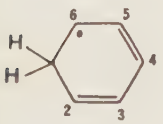
Radical	Constante de couplage	Référence.
	a_H = 18G a_P = 27G	(39)
	$a_H^{CH_2}$ = 17,5G a_H^{PH} = 8,4G a_P = 25,7G	(39)
	$a_H^{CH_2}$ = 47G $a_2 = a_6$ = 9G $a_3 = a_5$ = 2,6G a_4 = 13G	(40)

Tableau IIIB 6.

En supposant pour (II) une constante de couplage du phosphore trois fois plus faible que pour HO-$\dot{C}$H-P(=O)(-CH_2OH)(-CH_2OH) l'étendue du spectre doit être de l'ordre de 125 G, ce qui correspond bien au signal A, à peu près isotrope, de la figure III B 14

Quant au signal C, l'intersection probable des courbes au centre de la figure III B 14 semble indiquer un piégeage en paire de radicaux sans grand couplage hyperfin.

B.4.2 - Structure des radicaux du type $R_1R_2\dot{P}=O$

a - Calcul des paramètres

Les tenseurs hyperfins déterminés précédemment permettent de trouver la constante de couplage isotrope a et d'en déduire les constantes de couplage anisotropes T_1, T_2, T_3. Ces résultats, calculés en supposant T_1, T_2, T_3 positifs, sont reportés dans le tableau (III B4).

WATSON et FEEMAN (41) ont obtenu, par la méthode de HARTREE-FOCK, la valeur de $a^{\bullet}_{iso}$ due à un électron 3s de l'atome de phosphore libre, ainsi que la valeur $T^{\bullet}$ du couplage dû à un électron 3p.

$$a^{\bullet}_{iso} = 3640 \text{ G} \qquad T^{\bullet} = 206 \text{ G}$$

Radical	$a_{iso.}$ (G)	T_1 (G)	$T_2 = T_3$ (G)	c_s^2	c_p^2	$c_s^2 + c_p^2 = d$	$\lambda^2 = \frac{c_p^2}{c_s^2}$
$\phi\phi\dot{P}=O$	389	123,7	-61,8	0,60	0,11	0,71	5,45
$\phi-\dot{P}(=O)OH$	540	127	-64	$0,14_8$	0,61	0,75	4,12
$\phi-\dot{P}(=O)O^-$ sel deMg	514	126	-63,2	$0,14_1$	0,61	0,75	4,32
$\phi-\dot{P}(=O)O^-$ sel de Ca	510	120	-60	$0,14_0$	0,58	0,72	4,14
$\phi-\dot{P}(=O)O^-$ sel de Sr	490	118	-58	$0,13_4$	0,57	0,70	4,25
$\phi-\dot{P}(=O)O^-$ sel de Ba	471	117	-57	$0,12_9$	0,56	0,68	4,34
$\phi-\dot{P}(=O)O^-$ sel de Na	433 505	112 123	-56 -61	$0,11_8$ $0,13_8$	0,54 0,59	0,65 0,72	4,57 4,27
$\phi-\dot{P}(=O)O^-$ sel de K	499 ou 490 507	117 117 117	-58 -58 -58	$0,13_7$ $0,13_4$ $0,13_9$	0,56 0,56 0,56	0,69 0,69 0,69	4,08 $4,1_7$ $4,0_2$

Tableau IIIB 4. Constantes de couplage isotropes et anisotropes, caractères s et p, rapports d'hybridation relatifs aux radicaux organophosphorés étudiés.

Radical	$T_{/\!/}$(G)	$T_{\perp}$(G)	a_{iso}(G)	T_1	$T_2=T_3$	g_m	$g_{/\!/}$	$g_{\perp}$	c_s^2	c_p^2	$d=c_s^2+c_p^2$	$\lambda^2=\frac{c_p^2}{c_s^2}$
PO_3^{--}												
sel de Na	702	540	594	108	-54	2,0003	1,9994	2,0004 2,0011	0,16	0,52	0,68	3,25
sel de Mg	790	618	675	115	-57	1,999	1,998	1,999	o,18	o,55	0,73	3,05
sel de NH_4^+	861	695	751	110	-56	2,0008	2,0000	2,0012	0,20	0,53	0,73	2,65
HPO_2^-												
sel de NH_4^+	606	438	493	113	-55	2,0030	2,0019	2,0035	0,14	0,55	0,67	3,92
sel de Mg	648	453	519	129	-66	2,0030	2,0020	2,0035	0,15	0,61	0,76	4,06

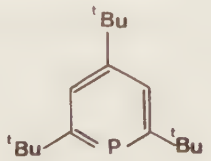
Tableau IIIB 5. Résultats concernant les radicaux organophosphorés PO_3^{--} et HPO_2^-. Ref.(57)

Ces données permettent de calculer les valeurs de c_s^2 et c_p^2 qui déterminent les caractères s et p du radical. Ces paramètres sont également reportés dans le tableau (III B4) nous y mentionnons aussi la densité de spin totale sur l'atome de phosphore $d = c_s^2 + c_p^2$ ainsi que le rapport d'hybridation $\lambda^2 = \frac{c_p^2}{c_s^2}$.(Tableau IIIB 4)

Nous faisons également figurer les paramètres relatifs à d'autres radicaux phosphorés afin de pouvoir étudier la dépendance de la géométrie du radical avec les substituants R_1 et R_2 .(Tableau IIIB 5)

Remarque :

Un processus de polarisation de spin interne étant susceptible d'être la cause, même dans un radical π , d'un couplage isotrope, on doit essayer d'évaluer la contribution d'un tel phénomène à la valeur de a. On ne connaît malheureusement pas de radical totalement localisé dans une orbitale 3p du phosphore. Cependant, le cation radical de

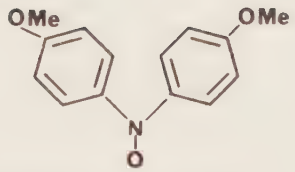


ayant été étudié par DIMROTH [32], on sait que, dans un tel système plan, la constante hyperfine du P est de 26,9 G. Si on admet une répartition égale de spin sur l'ensemble

du système, on peut évaluer le couplage isotrope induit à 166 G environ. Cependant, dans ce couplage induit est compris également le couplage induit dû à la densité de spin sur les carbones en α, et on sait que ce dernier effet n'est pas négligeable. En effet, dans le cas de Φ_3 P^+ $\dot{C}H_2$, qui est un radical possédant l'électron non apparié très localisé sur le carbone (situation vérifiée par les couplages hyperfins du proton), la constante de couplage isotrope du phosphore est de 40 G (43). Ceci revient à admettre une contribution de la polarisation de spin interne de l'ordre de 125 G. Pour Φ_2 $\dot{P}$ =O la densité de spin total sur l'atome de phosphore étant d'environ 0,7, on peut admettre que la polarisation de spin interne contribue pour 90 G à peu près à la constante de couplage isotrope. Cette contribution est suffisamment faible pour qu'on puisse être certain que la polarisation de spin n'est pas la seule source de couplage isotrope et que le radical n'est manifestement pas plan.

b Comparaison des radicaux phosphorés et azotés

Ce dernier résultat cité est intéressant car il peut être comparé avec ceux concernant les nitroxides, et qui montrent le caractère plan de ces radicaux. Ainsi, par exemple, une étude cristallographique aux rayons X du di-p-anisylnitric oxide (HANSON) [44] a montré que les trois



liaisons de l'azote étaient coplanaires. Le diphénylnitroxide a été étudié en R.P.E. par DEGACHI [45], en tant qu'impureté piégée dans un monocristal de benzophénone. Les constantes de couplage anisotropes T du diphénylnitroxide sont (T=13,9 G, T_2=-6,95 G, T_3=-6,95 G); la constante isotrope est a = 9,5 G.

Les constantes de couplage isotrope et anisotropes déterminées par un calcul de HARTREE-FOCK (C.C.J. ROOTHAAN et E. CLEMENTI, D. MAYERS) [46] et relatives à un électron 2s et 2p de ^{14}N sont respectivement a = 552 G et (T_1 = +34 G, T_2 = -17 G, T_3 = -17 G). La constante de couplage isotrope du diphénylnitroxide est due à la polarisation de spin, et le caractère p est évalué à 0,41. Les spectres en solution (RASSAT, LEMAIRE) [47] permettent de constater que la densité de spin restant est fortement délocalisée sur les noyaux benzéniques ($a_{ortho} = a_{para}$ = 1,8 G , $a_{méta}$ = 0,9 G).

Le radical $\phi_2\dot{P}=O$ présente donc deux grandes différences avec le radical diphénylnitroxide. D'une part, il n'est pas plan; d'autre part, la délocalisation du spin sur

les noyaux benzéniques est bien plus faible. En effet, la largeur de raie étant toujours inférieure à 4,6 G, la structure hyperfine due au couplage avec les protons des phényls correspondrait à une densité de spin sur les noyaux benzéniques au moins inférieure à la moitié de celle relative au diphénylnitroxide.

La différence de géométrie existant entre le radical azoté (plan) et le radical phosphoré (non plan) est à rapprocher de la différence existant entre l'angle $\widehat{RPR}$ d'une phosphine et l'angle $\widehat{RNR}$ de l'amine correspondante.

	NH_3	Me_3N	(HUDSON) [33]
$\widehat{N}$	107°	108°	
	PH_3	Me_3P	
$\widehat{P}$	93°	100°	

TABLEAU III B7

Cette augmentation de l'angle lorsqu'on passe de la 1ère à la deuxième rangée est en accord avec une augmentation de la répulsion entre les électrons des différentes liaisons.

c - Rôle des ligandes

* Modifications structurales entraînées par la substitution des oxygènes de PO_3^{--}.

Les paramètres donnés dans les tableaux (III B4,5) permettent d'examiner l'évolution de la géométrie du radical lorsqu'on passe de PO_3^{--} à $\phi_2\dot{P}=O$. Nous supposerons que la contribution de la polarisation de spin est la même dans tous ces composés, ce qui permet une comparaison directe des différents paramètres.

La première constatation est que la densité de spin totale d_P sur le phosphore est à peu près constante : égale à 0,71 pour $\phi_2\dot{P}=O$, d_P admet encore 0,71 comme valeur moyenne pour $\phi\text{-}P\overset{O}{\underset{O^-}{\leq}}$ (sels alcalino-terreux); la valeur relative à $\phi\dot{P}\overset{O}{\underset{OH}{\leq}}$ est de 0,75 et la valeur moyenne de PO_3^{--} est de 0,71.

La deuxième constatation est que la géométrie du radical évolue régulièrement vers un radical plan lorsqu'on substitue les oxygènes de PO_3^{--}. A partir des valeurs moyennes de λ nous avons calculé les angles ϕ et θ d'un radical appartenant au groupe C_{3v}. Ceci n'est bien sûr qu'approximatif puisque la substitution supprime l'axe ternaire et entraîne certainement une distorsion.

	λ^2 moyen	θ	ϕ
$\dot{P}O_3^{--}$	2,98	109° 5	109° 4
$H\dot{P}\leq^{O}_{O^-}$	3,99	107° 5	111° 3
$\phi\dot{P}\leq^{O}_{O^-}$	4,26	107° 1	111° 7
$\phi\dot{P}(\phi)=O$	5,45	105° 5	113° 0

TABLEAU III B8

* Influence de la nature du cation sur $\phi\dot{P}\leq^{O}_{O^-}$

La série des sels alcalino-terreux se prête bien à un examen du rôle du cation sur la structure de l'anion radical associé. Le rapport d'hybridation varie entre 4,14 et 4,34. Il y correspond une variation de l'ordre de 3/10 de degré sur θ et sur ϕ ce qui revient à dire que la géométrie du radical ne dépend pratiquement pas de la nature du cation. Mais l'absence de variation sensible de λ n'est pas due à une absence d'effet du cation sur le radical; elle est au contraire causée par une variation parallèle des constantes de couplage isotrope et anisotropes. Cette variation est liée à une diminution régulière des constantes de couplage $T_{//}$ et $T_{\perp}$ lorsqu'on passe du Mg^{++} au Ca^{++} au Sr^{++} et au Ba^{++}. Bien que la variation du facteur g ne soit pas très grande, il est également visible que $g_{//}$, $g_{\perp}$ et g_{moyen} décroissent lentement lorsqu'on passe d'un élément de la deuxième colonne au suivant. Une interprétation du phénomène consiste à voir dans cette dépendance l'effet d'une polarité décroissante du cation. Ceci est d'ailleurs con-

firmé par l'évolution de la densité de spin totale sur le phosphore qui décroît régulièrement lorsqu'on passe du sel de Mg^{++} au sel de Ba^{++}.

III. C RADICAUX LOCALISES SUR LE SOUFRE

C.1 Introduction

L'étude de ces radicaux doit, d'une part, nous renseigner sur la nature des dommages subis par des molécules organosoufrées exposées aux rayons ionisants et, d'autre part, nous fournir une description de la structure électronique des radicaux correspondants, de manière à permettre une comparaison avec les produits phosphorés examinés. La principale difficulté vient du fait que le seul isotope stable du soufre ayant un spin non nul est présent avec une abondance naturelle de 0,74 % seulement. La substance choisie doit donc répondre à deux impératifs :

1. quantité très élevée de radicaux restant piégés après irradiation
2. présence prépondérante d'une espèce radicalaire.

Des études ont déjà montré que les radiations ionisantes produisaient la scission de la liaison S-H [48] et de la liaison S-S [49]; AYSCOUGH [50], en étudiant des solutions solides de sulfones irradiées aux rayons γ, a montré que la liaison C-S pouvait être rompue. Nous nous sommes donc proposé d'irradier des monocristaux de sulfones différentes susceptibles de produire soit le radical phénylsulfonyl, soit un radical pouvant être comparé avec ΦSO_2. [51]

C.2 Partie expérimentale

C.2.1 Obtention des produits soufrés

Les sulfones suivantes ont été obtenues sous forme de monocristal :

- Diphénylsulfone : $\Phi-\overset{O}{\underset{O}{S}}-\Phi$ (produit Fluka). Les monocristaux ont été obtenus par très lente évaporation d'une solution dans le méthanol.
- Phénylméthylsulfone : $\Phi-\overset{O}{\underset{O}{S}}-CH_3$ (produit Fluka). Les monocristaux ont également été obtenus par évaporation d'une solution dans le méthanol. La sulfone deutérée sur le méthyl a été obtenue par échange en milieu alcalin d'après des méthodes classiques [52] [53]. Les monocristaux ont été recueillis à partir d'une solution dans CH_3OD.
- Acide (phénylsulfonyl)acétique : $\Phi-\overset{O}{\underset{O}{S}}-CH_2-COOH$.
  Il est synthétisé d'après la méthode de TRAYNELIS et LOVE [54] en ajoutant de l'eau oxygénée (30%) à une solution d'acide phénylmercaptoacétique (produit Fluka) dans de l'acide acétique glacial. Après concentration à sec, la recristallisation se fait à partir d'un mélange à volume égal d'acide acétique et de chloroforme. La formation de monocristaux a lieu par évaporation d'une solution de ΦSO_2CH_2COOH dans un mélange à volume égal d'éthanol et d'acide acétique.

- Dibenzylsulfone : $\Phi - CH_2SO_2CH_2 - \Phi$ (produit Fluka). Les monocristaux sont obtenus par très lente évaporation d'une solution dans l'éthanol. Le produit deutéré $\Phi CD_2SO_2CD_2\Phi$ a également été synthétisé par échange isotopique en milieu alcalin. Les monocristaux sont obtenus par évaporation d'une solution dans CH_3OD. La pureté des produits et les deutérations ont été contrôlées par R.M.N.

C.2.2 Conditions d'irradiation et d'obtention des spectres

Trois types d'expériences ont été réalisées et sont reportées ci-dessous :

α] Le monocristal est irradié à 77 K à l'aide d'un tube à rayons X Phillips décrit précédemment. Pour ce faire, le cristal est placé dans un tube de quartz scellé, et plongé dans l'azote liquide contenu dans un Dewar muni d'une fenêtre de beryllium transparente aux rayons X.

La distance entre la source de rayons X et le cristal étant grande, l'irradiation est souvent très longue (de l'ordre de 24 heures). Afin de ne pas détecter les centres créés dans le quartz, le tube contenant le cristal est retourné sous azote liquide. Il est alors placé très rapidement dans la cavité J.E.O.L. permettant de travailler à -110 C. Remarquons que les spectres ainsi obtenus ne fournissent que des résultats qualitatifs puisque l'orien-

tation du cristal n'est pas déterminée.

β] Un cristal irradié est positionné à température ordinaire dans la cavité démontable d'un spectromètre Varian permettant de travailler à 77 K. Les spectres sont obtenus dans trois plans perpendiculaires à la température de l'azote liquide. (calibrage du champ à l'aide d'un "N.M.R. Marker")

γ] Un cristal est irradié à température ordinaire et positionné à l'aide de la méthode décrite en III A.3. Les spectres sont obtenus à température ordinaire à l'aide du spectromètre J.E.O.L. (étalonnage du champ à l'aide de Mn^{++}).

C.2.3 Description des spectres

Instabilité des radicaux piégés à basse température

Certains spectres, parmi les plus simples et les mieux résolus, obtenus par une expérience de type α] sont portés sur la figure III C1. L'analyse d'un tel spectre est pratiquement impossible. Cette complexité est manifestement liée à la présence de plusieurs radicaux de nature différente. Ainsi, pour ΦSO_2CH_3 on peut concevoir l'existence de $\phi SO_2^{\cdot}$, $CH_3^{\cdot}$, $.SO_2CH_3$, $\phi SO_2CH_2^{\cdot}$ et Ph. Il est probable qu'un cristal irradié et étudié à la température

ϕSO_2CH_2COOH -130°C

ϕSO_2CH_2COOH 0°C

ϕSO_2CH_2COOH 20°C

ϕSO_2CH_3 -130°C

Fig. IIIC 1.Spectres R.P.E. obtenus à différentes températures après irradiation d'un monocristal à 77 K.

de l'Hélium liquide n'aurait piégé qu'une espèce radicalaire.

Lorsque la température croît, le spectre se modifie et une espèce radicalaire se forme aux dépens des autres radicaux présents initialement. Les spectres obtenus vers 20° C sont analogues à ceux obtenus par irradiation à température ordinaire. Ceci montre que les radicaux obtenus et étudiés à température ordinaire ne sont pas créés par un processus élémentaire, mais résultent de la transformation de plusieurs espèces radicalaires peu stables. Ces observations sont en accord avec celles de AYSCOUGH qui a montré l'instabilité, pour les sulfones aliphatiques, du radical $R - SO_2 - \dot{R}$.

Description des spectres des radicaux stables à température ordinaire

Phénylméthylsulfone : ϕSO_2CH_3

La figure III C 2a représente un cristal de ϕSO_2CH_3 sur lequel ont été tracés les axes du repère XYZ utilisé pour définir l'orientation du champ.

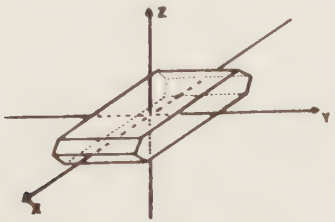


Fig. III C 2 a

A l'aide du goniomètre optique, on a mesuré les angles des faces et repéré les éléments de symétrie : le cristal est monoclinique : le plan YOZ est plan de symétrie.

Un spectre obtenu avec un cristal de ϕSO_2CH_3, irradié 7 heures à température ordinaire, est reporté sur la figure III C 3a. On distingue clairement deux grands pics centraux (A') et des pics latéraux (B') d'intensité plus faible. Par suite de la superposition des raies pour de très nombreuses orientations, les signaux B' ne peuvent pas être analysés.

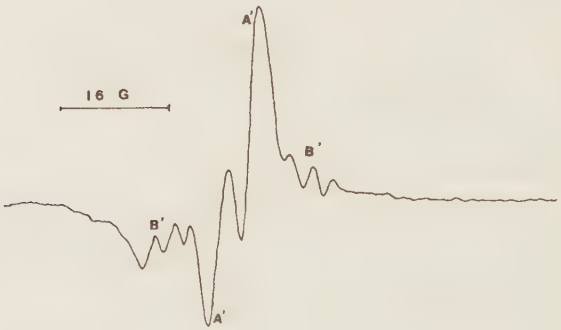


Fig. IIIC 3a.Exemple de spectre R.P.E. obtenu avec un monocristal de ϕSO_2CH_3 irradié.

Un spectre obtenu avec un cristal de ϕSO_2CD_3, également irradié 7 heures à température ordinaire, est représenté sur la figure III C 3b. Les signaux centraux (A) correspondant à (A') sont toujours bien visibles, mais les

pics latéraux (B') ont pratiquement disparu. Il est donc probable que (B') corresponde à un radical soit du type $.SO_2CH_3$ soit du type $\phi\dot{S}O_2CH_2$. Les faibles valeurs des écarts hyperfins rendraient plutôt compte d'un radical du premier type. Le grand nombre des raies est certainement dû à l'existence de plusieurs sites.

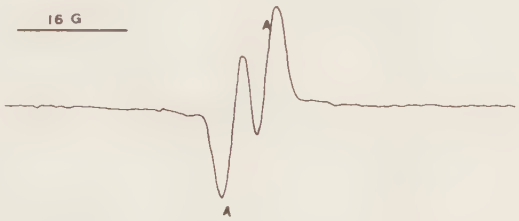
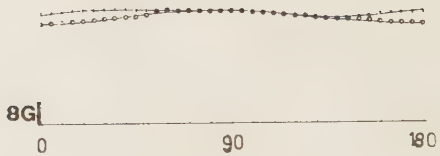
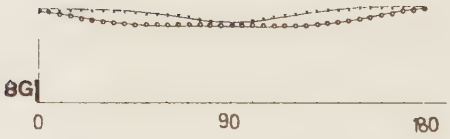


Fig.IIIC 3b. Exemple de spectre R.P.E.obtenu avec un monocristal de ϕSO_2CD_3 irradié.

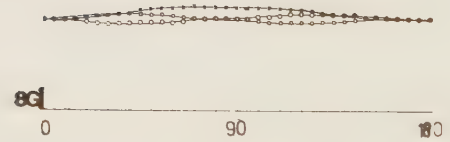
Les variations des signaux (A) sont reportés sur la figure III C4. Cette variation est la même que celle du signal (A'), et il est clair que (A) et (A') correspondent à la même espèce radicalaire. Les trois diagrammes III C4 montrent que trois signaux de grande intensité existent. En fait, l'un de ces signaux n'est visible que dans un seul plan car, pour les autres orientations, il disparaît sous les deux autres pics. Les courbes donnant la position des raies en fonction de l'orientation du champ prouvent l'inexistence de toute structure hyperfine. L'analyse de ces courbes par la méthode de SCHONLAND permet de



a) H_0 dans le plan YOZ.



b) H_0 dans le plan XOZ.



c) H_0 dans le plan XOY.

Fig. IIIC 4. Monocristal de ϕSO_2CD_3 irradié: variation de la position des signaux R.P.E. en fonction de l'orientation du champ.

déterminer les valeurs principales du tenseur g ainsi que les directions principales correspondantes. Ces résultats sont donnés dans le tableau IIIC 1.

Diphénylsulfone : $\phi SO_2\phi$

Un monocristal de $\phi SO_2\phi$ est représenté sur la figure III C2b. L'étude de la morphologie du cristal montre l'existence d'un axe de symétrie binaire. Le repère XYZ est choisi de manière à ce que l'axe OY soit confondu avec cet axe binaire. Après sept heures d'irradiation à température ordinaire, le cristal est étudié en R.P.E.

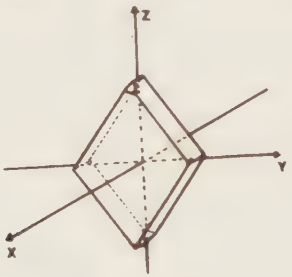
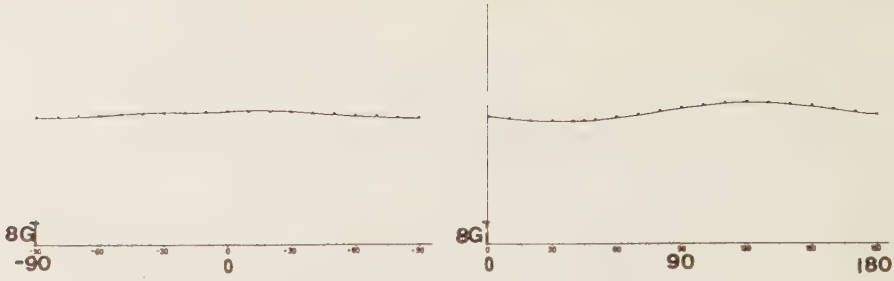


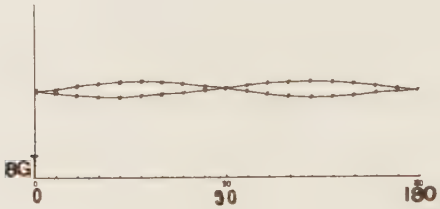
Fig.IIIC 2b.Représentation d'un monocristal de $\phi SO_2\phi$ étudié.

La figure III C5 représente un des spectres obtenus. Deux grands signaux sont visibles dans le plan XOY et sont confondus dans les deux autres plans. La figure III C6 reporte la variation de ces pics avec l'orientation du champ. Ces courbes indiquent clairement qu'aucune structure hyperfine n'est présente. Chacune de ces courbes a été étudiée de manière à déterminer les valeurs principales du tenseur $\bar{g}$



a) H_0 dans le plan YOX

b) H_0 dans le plan XOZ



c) H_0 dans le plan XOY

Fig. IIIC 6. Monocristal de $\phi SO_2\phi$ irradié:variation de la position des signaux R.P.E.en fonction de l'orientation du champ.

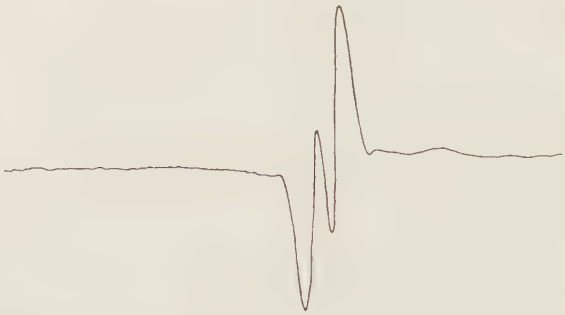


Fig. IIIC 5.Spectre R.P.E.obtenu avec un monocristal de $\phi SO_2\phi$ irradié.(H_0 dans le plan XOY)

ainsi que les directions principales correspondantes. Ces résultats figurent dans le tableau IIIC 1.

Acide (phénylsulfonyl)acétique

L'observation au goniomètre de ce cristal a permis de montrer l'existence d'un plan de symétrie. La symétrie est certainement monoclinique. Nous avons dessiné sur la figure III C2c un tel monocristal en y portant les axes du repère utilisé. Le plan de symétrie coïncide avec le plan YOX.

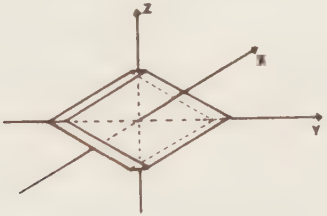
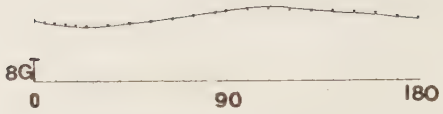
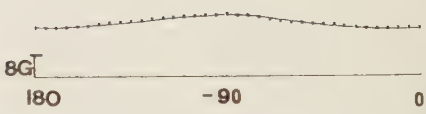


Fig.IIIC 2c. Monocristal de ϕSO_2CH_2COOH irradié et étudié en R.P.E.

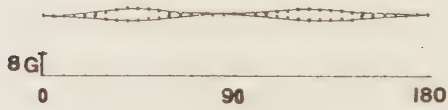
Après sept heures d'irradiation à température ordinaire, le cristal est positionné et les spectres R.P.E. obtenus. Un de ces spectres est reporté sur la figure III C7. Deux signaux de très grande intensité (A) et un signal d'intensité moyenne (B) sont visibles. Pour certaines orientations, plusieurs pics (C) mal résolus et de très faible intensité sont également observables, mais il est absolument impossible de les analyser. Le signal (B) disparaît très souvent sous les signaux (A) et la variation de son intensité semble indiquer qu'il est dû à la superposition de plu-



a) H_0 dans le plan XOY



b) H_0 dans le plan XOZ



c) H_0 dans le plan YOZ

Fig.IIIC.8. Monocristal de ϕSO_2CH_2COOH irradié: variation de la position du signal R.P.E. en fonction de l'orientation du champ.

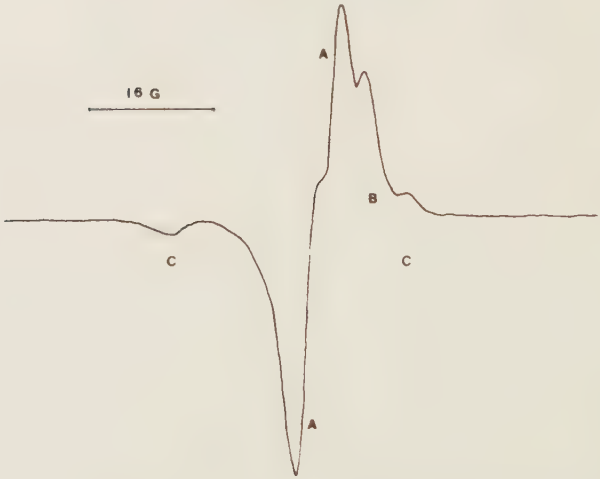
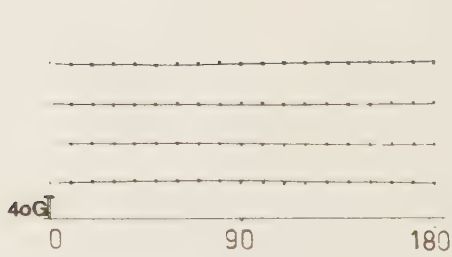


Fig. IIIC 7. Spectre R.P.E. obtenu avec un mono-cristal de ϕSO_2CH_2COOH irradié. (H_0 dans YOZ)

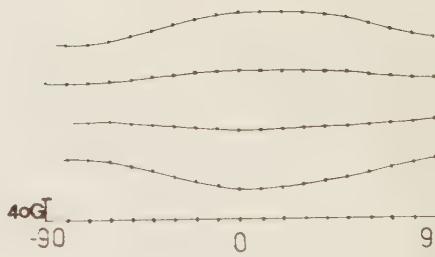
sieurs raies; les essais d'analyse de ce signal se sont révélés vains tant est grande l'imprécision de sa position pour certaines orientations.

Les deux grands signaux (A) ne sont distinctement observables que lors de la rotation autour de l'axe OX. Les courbes de variation de ces signaux (A) avec l'orientation du champ sont données sur la figure III C8. Leur analyse a permis de déterminer les valeurs principales de g ainsi que ses directions principales. Ces résultats sont reportés dans le tableau IIIC 1.

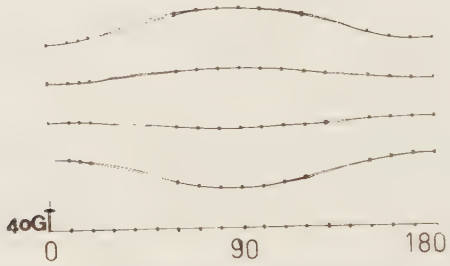
L'obtention des spectres R.P.E. dans des conditions différentes de gain et de puissance a permis de détecter des signaux supplémentaires, notés (D) sur la figure III C 9. Ces signaux, au nombre de quatre, sont également espacés. L'intensité d'un de ces pics, pour être égale à celle d'un signal (A) obtenu lors de la détermination du tenseur spectroscopique, doit correspondre à un gain 2 000 fois plus élevé. Ceci est en accord avec la structure hyperfine dûe à l'isotope ^{33}S dont l'abondance naturelle est de 0,74 %. Cet isotope possède en effet un spin I = 3/2; en accord avec l'Hamiltonien de spin écrit au chapitre II, la figure III C11 indique les quatre transitions permises lors d'un balayage en champ. Nous avons porté sur la figure III C10 la variation de ces raies (D) avec l'orientation du champ.



a) H_0 dans le plan XOY



b) H_0 dans le plan XOZ



c) H_0 dans le plan YOZ

Fig. IIIC 10. Monocristal de ϕSO_2CH_2COOH irradié: variation du couplage hyperfin (^{33}S) avec l'orientation du champ.

Fig. IIIC 9 . Monocristal de ϕSO_2CH_2COOH irradié: spectre R.P.E. obtenu à très fort gain montrant le couplage avec ^{33}S (signaux D). H_0 dans YOZ.

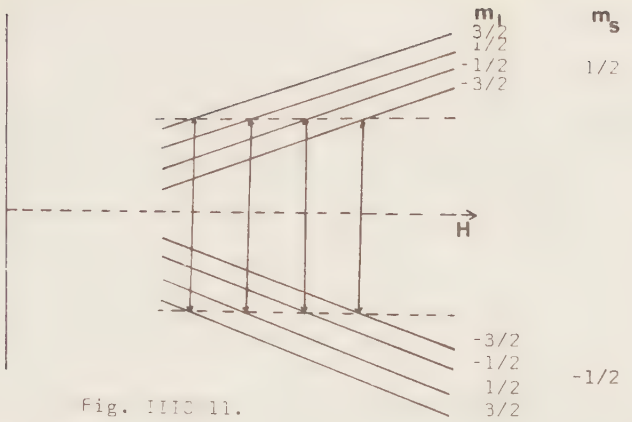


Fig. IIIC 11.

Dibenzylsulfone

Le cristal, monoclinique, est représenté sur la figure III C2d. Le repère XYZ est choisi de manière à ce que le plan YOZ coïncide avec le plan de symétrie du cristal. Après sept heures d'irradiation à température ordinaire, ce cristal est positionné et étudié en R.P.E.

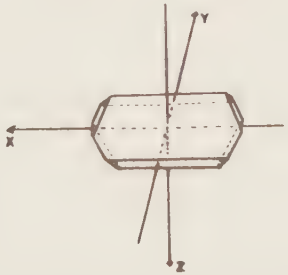


Fig.IIIC 2d. Monocristal de $\phi CH_2SO_2CH_2\phi$ irradié et étudié en R.P.E.

Les spectres sont très différents suivant qu'ils sont obtenus pour une direction du champ appartenant au plan YOZ ou pour une direction du champ appartenant à l'un

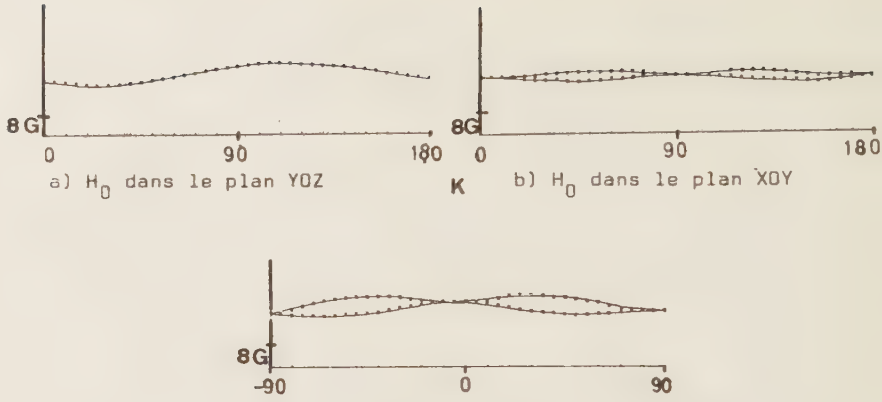


Fig. IIIC 12. Monocristal de $\phi CD_2SO_2CD_2\phi$ irradié: variation de la position des signaux R.P.E. en fonction de l'orientation du champ.

Fig. IIIC 13. Exemples de spectres R.P.E. obtenus avec un monocristal de

$\phi CH_2SO_2CH_2\phi$ (————)

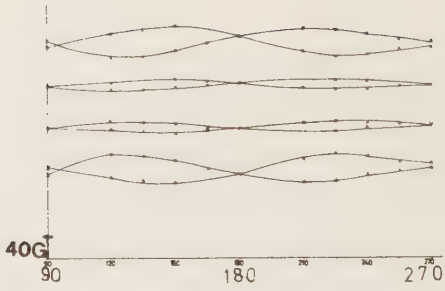
$\phi CD_2SO_2CD_2\phi$ (----------)

a) H_0 dans le plan YOZ
b) H_0 dans un plan différent.

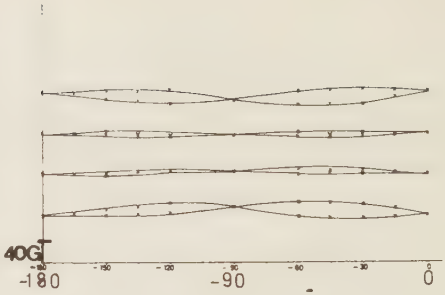
des deux autres plans. En effet, dans le premier cas, le spectre se présente sous la forme d'un très joli triplet, pratiquement isotrope, reproduit sur la figure III C13a. Dans le deuxième cas, les spectres obtenus sont beaucoup plus complexes et leur analyse, bien que tentée, n'a pu être réalisée. Un exemple de ces spectres est donné sur la figure III C13b.

La difficulté rencontrée étant vraisemblablement due, en partie, à un couplage avec les protons, nous avons alors étudié, dans les mêmes conditions, le monocristal deutéré. Les spectres sont effectivement considérablement simplifiés, et les figures III C13a et III C13b permettent la comparaison. Le spectre se compose essentiellement de deux pics (A_1) et (A_2), sauf dans le plan YOZ où ils sont confondus. En outre, une autre espèce radicalaire est présente, en faible quantité, et, disparaissant sous les pics (A_1) et (A_2), elle en modifie souvent la forme. Aucune structure hyperfine n'est présente.

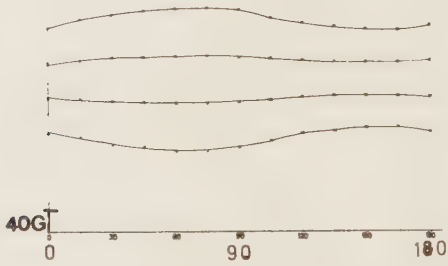
La figure III C12 représente la variation de la position des pics (A_1) et (A_2) avec l'orientation du champ. Ces courbes ne permettent pas, à elles seules, de déterminer les éléments du tenseur spectroscopique car une ambiguïté existe dans la manière d'associer entre elles les courbes du plan XOY et celles du plan XOZ. Ce problème a déjà été noté dans le chapitre II, et c'est effectivement en procédant à des orientations supplémentaires que nous avons pu



a) H_0 dans le plan XOZ



b) H_0 dans le plan XOY



c) H_0 dans le plan YOZ

Fig.IIIC 14. Monocristal de $\phi CD_2SO_2CD_2\phi$ irradié: variation du couplage hyperfin (^{33}S) avec l'orientation du champ.

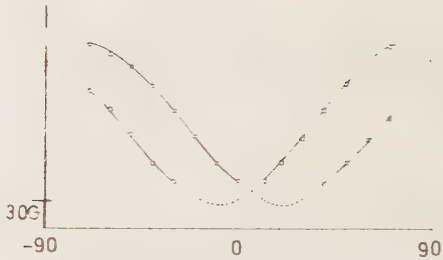
Fig.IIIC 15. Monocristal de $\phi CD_2SO_2CD_2\phi$ irradié: spectre R.P.E. obtenu à très fort gain montrant le couplage avec ^{33}S (signaux D). H_0 dans YOZ.

choisir entre les deux tenseurs correspondant aux deux associations possibles. Les valeurs et directions principales du tenseur g sont ainsi obtenues pour chaque radical et données dans le tableau IIIC 1.

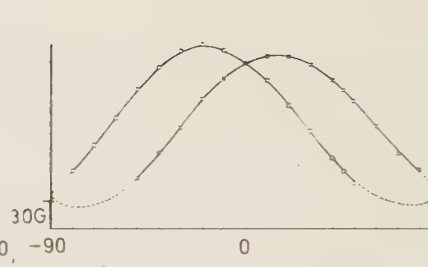
D'autres signaux (D) sont détectables lorsque les spectres sont obtenus avec un gain beaucoup plus important. Ces signaux (D) ne sont facilement visibles que pour le produit deutéré, et semblent correspondre à la structure hyperfine due au couplage de l'électron avec ^{33}S. Un de ces spectres est reporté sur la figure III C15. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons essayé d'observer ce couplage hyperfin dans le cas de la sulfone non deutérée, lorsque le champ est dans le plan de symétrie. Pour cela, nous avons utilisé un système d'accumulation de spectres réalisable avec l'ordinateur DIGITAL PDP8L et avons ainsi pu observer un triplet latéral. La dépendance angulaire des signaux (D) obtenus à l'aide du cristal deutéré est présentée sur la figure III C14. Ces courbes ont été utilisées pour la détermination du tenseur de couplage hyperfin.

Description des spectres relatifs à l'acide(phénylsulfonyl)acétique obtenus à 77 K

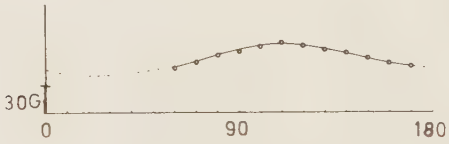
Lorsque les spectres de ϕSO_2CH_2COOH sont obtenus à 77 K (expérience du type β), deux signaux supplémentaires (E) sont détectés (figure III C16). Ces signaux sont très



a) H_0 dans le plan YOZ



b) H_0 dans le plan XOZ



c) H_0 dans le plan XOY

Fig. IIIC 17. Monocristal de ϕSO_2CH_2COOH irradié: variation de la position des signaux (E) en fonction de l'orientation du champ.

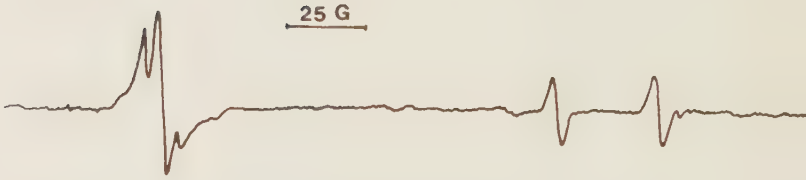


Fig. IIIC 16. Spectre R.P.E. obtenu à 77°K avec un monocristal de ϕSO_2CH_2COOH irradié. (signaux E relatifs à l'electron piégé.)

anisotropes et leur variation avec l'orientation du champ montre qu'ils ne sont pas les composantes d'une structure hyperfine. Pour certaines orientations, l'un de ces pics disparaît sous la partie centrale du spectre décrite précédemment, et les courbes de variation angulaire des signaux ont parfois dû être extrapolées (figure III C17). La précision sur les valeurs principales de g données dans le tableauIIIC7n'est pas très grande mais l'intérêt de ces résultats sera surtout de vérifier si le tenseur spectroscopique est compatible avec l'hypothèse émise sur la nature de ces signaux.

Un cristal de ϕSO_2CH_2COOH a été placé dans la cavité de J.E.O.L. suivant une orientation pour laquelle les deux pics (E) sont bien visibles. La température abaissée à -110 C permet de détecter ces deux signaux (E). La cavité RPE utilisée permet l'irradiation à l'UV du cristal. Cette irradiation est réalisée avec une lampe à mercure (General Electric, 1 kW), un système de lentilles en quartz permet la focalisation de la lumière sur le centre de la cavité. Au bout de quelques secondes d'irradiation UV, les signaux (E) disparaissent.

C.2.4 Interprétation des spectres et analyse des résultats

tenseur spectroscopique

Les signaux R.P.E. étudiés pour ϕSO_2CH_3 sont les mêmes que ceux observés avec ϕSO_2CD_3; il est donc probable qu'ils soient dus au radical $\phi SO_2^{\cdot}$. L'absence de structure hyperfine pour les signaux analysés sur les spectres à température ordinaire de ϕSO_2CH_2COOH exclut $.SO_2CH_2COOH$ comme nature du radical étudié, (peut-être cependant $.SO_2CH_2COOH$ est-il responsable des pics d'intensité plus faible visibles pour certaines orientations) et $\phi SO_2.$ semble encore être le principal radical piégé. Pour la diphénylsulfone, la présence du radical phénylsulfonyl ne fait évidemment guère de doute. Une confirmation de ces hypothèses nous est fournie par les valeurs principales du tenseur g données pour les trois monocristaux dans le tableau III C1. En effet, ces tenseurs sont suffisamment voisins pour qu'ils correspondent à un même radical, les différences étant alors dues à des environnements non identiques du radical.

Avant d'aller plus loin dans l'exploitation des résultats, voyons dans quelle mesure l'existence de $\phi \dot{S}O_2$ suffit à expliquer les spectres R.P.E. décrits dans les paragraphes précédents.

- ϕSO_2CD_3 : Les valeurs de g montrent que deux signaux correspondent à la même espèce radicalaire (radical 2), mais que ce radical est piégé dans deux sites différents. Les cosinus directeurs des directions principales nous indiquent qu'on passe d'un site à l'autre par une symétrie par rapport au plan YOZ. Ceci est

substance irradiée	valeurs principales g	cosinus directeurs /X	/Y	/Z	Radical
ϕSO_2CD_3	g_1 = 2,0023	-0,21	0,64	0,41	radical (1)
	g_2 = 2,0036	0,61	0,67	0,41	($\phi\dot{S}O_2$)
	g_3 = 2,0072	0,75	-0,35	0,54	
	g_1 = 2,0034	±0,10	-0,38	0,90	radical (2)
	g_2 = 2,0053	±0,60	-0,70	0,36	$\phi\dot{S}O_2$
	g_3 = 2,0070	±0,88	-0,59	0,14	
$\phi SO_2\phi$	g_1 = 2,0023	∓0,74	0,57	±0,33	
	g_2 = 2,0051	±0,27	0,72	∓0,63	$\phi\dot{S}O_2$
	g_3 = 2,0072	±0,61	0,37	±0,69	
ϕSO_2CH_2COOH	g_1 = 2,0023	0,86	0,46	±0,19	
	g_2 = 2,0044	0,44	-0,50	∓0,73	$\phi\dot{S}O_2$
	g_3 = 2,0069	0,24	-0,72	±0,64	
$\phi CD_2SO_2CD_2\phi$	g_1 = 2,0027	±0,33	-0,37	0,86	
	g_2 = 2,0056	±0,76	-0,64	-0,06	$\phi CD_2\dot{S}O_2$
	g_3 = 2,0094	±0,60	0,60	0,50	

Tableau IIIC 1. Valeurs principales et directions principales des tenseurs $\bar{g}$ relatifs aux radicaux piégés dans les monocristaux de sulfones irradiées.

en accord avec l'observation de la morphologie du monocristal et est confirmé par la structure cristalline étudiée par VORONTSOVA [55].

Le troisième signal (1) possède des valeurs de g assez peu différentes des précédentes et de celles trouvées pour les radicaux présents dans ϕSO_2CH_2COOH et $\phi SO_2\phi$. Il semble cependant nécessaire de considérer ce radical avec beaucoup de prudence car, si le fait de le trouver isolé est déjà surprenant, il faut en outre remarquer que, caché sous les radicaux voisins, il était souvent peu visible. Nous ne retiendrons donc, comme valeurs relatives au radical ϕSO_2., que celles du radical (2).

- $\phi SO_2\phi$: Les valeurs du tableau III montrent qu'un seul radical est présent, mais qu'il est piégé dans deux sites répondant à une symétrie d'ordre 2 par rapport à l'axe OY. Ceci confirme les observations préliminaires du cristal au goniomètre et les résultats de WOOD et AYLIFFE [56].

- ϕSO_2CH_2COOH : Les deux radicaux étudiés à température ordinaire admettent les mêmes valeurs de g. Il s'agit vraisemblablement de ϕSO_2. piégé dans deux sites se correspondant par une symétrie par rapport au plan YOZ, symétrie en accord avec la morphologie du cristal.

Après avoir montré l'existence du radical ϕSO_2. dans trois des sulfones irradiées, déterminons la nature du radical piégé dans $\phi CH_2SO_2CH_2\phi$:

La simplification des spectres entraînée par la deutération des protons méthyléniques indique la présence du radical ϕCH_2SO_2. . Ceci est confirmé par l'étude du produit deutéré. En effet, les valeurs principales de g et les directions principales correspondantes (tableau III C1) montrent que les deux signaux étudiés sont dus au même radical piégé dans deux sites liés par une symétrie par rapport au plan YOZ (résultat en accord avec l'aspect extérieur du cristal).

Les éléments du tenseur $\bar{g}$ n'étant pas trop différents de ceux déterminés pour ϕSO_2., le radical étudié est certainement fortement localisé sur le soufre. Les spectres obtenus dans le plan YOZ de $\phi CH_2SO_2CH_2\phi$ confirment cette hypothèse. En effet, si l'on admet que les deux protons sont équivalents dans le plan de symétrie, on s'attend à observer un triplet dont la constante de couplage hyperfine T doit être nettement plus faible que celle observée pour un radical $R\text{-}\dot{C}H_2$ (a = 16,5 G pour $\phi\dot{C}H_2$). La valeur de T = 5 G, mesurée sur les spectres, exclut $\phi CH_2SO_2\dot{C}H_2$ ou $\phi\dot{C}H_2$ comme radical étudié et semble compatible avec ϕCH_2SO_2. .

Analyse de la structure hyperfine due à ^{33}S

Les signaux satellites dus au couplage de l'électron

avec ^{33}S ont pu être analysés pour le radical ϕSO_2. piégé dans ϕSO_2CH_2COOH et pour le radical ϕCD_2SO_2. piégé dans $\phi CD_2SO_2CD_2\phi$. Pour quelques très rares orientations très favorables, ces raies satellites ont été détectées dans $\phi SO_2\phi$, elles ne le furent jamais dans ϕSO_2CD_3. La très faible abondance naturelle du ^{33}S en est certainement responsable et explique pourquoi ces raies latérales ne sont observables que lors de concentrations radicalaires considérables.

La détermination des couplages hyperfins dans le cas de noyaux de spin supérieur à 1/2 peut être rendue difficile par suite de l'existence, dans l'Hamiltonien, d'un terme supplémentaire H_q rendant compte du couplage quadripolaire [52]. Pour un noyau de spin 3/2, l'effet du couplage quadripolaire est de modifier la régularité d'espacement entre deux transitions hyperfines successives. On montre que ces modifications apportées par H_q sont négligeables si les paramètres e_1, e_2, d définis ci-dessous ont des valeurs faibles :

$$e_1 = \frac{Tx^2 + Ty^2}{16\ h}$$

$$e_2 = \frac{TxTy}{8\ h}$$

$$d = \frac{3(Px-Py)^2}{4\ Tz}$$

Tx, Ty, Tz sont les constantes de couplage hyperfin.

P_x, P_y : constantes de couplage quadripolaire transversales.

Pour les radicaux soufrés, des études précédentes [58] ont montré que $(P_x - P_y)$ était faible; des modifications dues au 2ème ordre ne seront donc visibles que si T_x et T_y ne sont pas faibles devant $h\nu$. En fait, les transitions observées ne semblent pas rendre compte d'effets du second ordre et nous verrons que les valeurs T_x et T_y trouvées au premier ordre permettent de négliger l'effet quadripolaire.

- Radical ϕSO_2. piégé dans ϕSO_2CH_2COOH.

Les diagrammes donnant la position des spectres en fonction de l'orientation du champ ont été intrapolés pour certaines valeurs de θ correspondant à une non équivalence des deux sites. En effet, pour de telles situations, les deux signaux, bien que pas très éloignés l'un de l'autre ne sont plus confondus et ils disparaissent dans le bruit de fond. Le tenseur hyperfin T trouvé à partir de ces courbes admet pour valeurs principales : 71,3 G; 71.3 G; 107.1 G.

Une valeur de 70 G implique pour e_1 et e_2 une valeur de l'ordre de 0,2 ce qui justifie les calculs négligeant l'interaction quadripolaire. Dans le tableau III C2 nous avons donné les directions principales du couplage hyperfin.

Seules les valeurs absolues des éléments du tenseur hyperfin sont connues, mais le choix qui correspond à une valeur de la constante de couplage isotrope maximum implique pour celle-ci une valeur de a = 83,2 G ce qui semble déjà

assez faible comparé à a^{*}_{iso} produit par un électron 2s du ^{33}S atomique. Le tableau III C3 donne la valeur de a^{*}_{iso} ainsi que les constantes de couplage dues à un électron 2p du ^{33}S atomique. Les constantes de couplage anisotropes calculées en admettant a_{iso} = 83,2 G sont :

T_1 = - 11,9 G

T_2 = - 11,9 G

T_3 = 23,8 G

- Radical ϕCD_2SO_2. piégé dans $\phi CD_2SO_2CD_2\phi$

L'analyse des spectres est rendue difficile par l'existence de deux sites. En effet, ces deux sites n'étant pas équivalents, lorsque la direction du champ appartient aux plans XOZ ou XOY, on obtient deux jeux de combinaisons entre les cinq courbes de la figure III C15. Nous donnons dans le tableau III C2 les valeurs principales et les vecteurs propres du tenseur hyperfin relatif à chacune de ces deux combinaisons.

Nous avons essayé de choisir entre ces deux possibilités en étudiant d'autres orientations du champ. Mais rares sont les orientations qui, en dehors de celles étudiées précédemment, permettent d'observer distinctement la structure hyperfine de ^{33}S pour chaque site. Il suffit en effet que l'écart entre les deux signaux soit faible pour que, compte tenu de la faible intensité de la raie isolée, le rapport signal / bruit de fond ne permette plus d'observation suffisamment précise. Des résultats ont cependant été ob-

substance irradiée	radical	Ctes de couplage avec ^{33}S. T (G)	cosinus directeurs /X	/Y	/Z
ϕSO_2CH_2COOH	$\phi\dot{S}O_2$	107,1	1,0	o,o	o,o
		71,3	o,o	1,0	o,o
		71,3	o,o	o,o	1,0
$\phi CD_2SO_2CD_2\phi$	$\phi CD_2\dot{S}O_2$	72,8	±0,60	-0,73	-0,31
	combinaison (n°1)	94,1	±0,51	0,05	0,85
		47,4	±0,60	-0,68	0,41
	combinaison n°2	96,3	±0,53	0,26	0,80
		56,2	±0,64	0,74	0,17
		63,4	±0,55	0,60	-0,57

Tableau IIIC 2. Couplage hyperfin avec ^{33}S: valeurs principales et directions principales déterminées pour $\phi\dot{S}O_2$ et $\phi CD_2\dot{S}O_2$.

a^*_{3s} (^{33}S)	$T^*_{//3p}$ (^{33}S)	ref.
975 G	56 G	(41)

Tableau IIIC 3. Constantes de couplage hyperfin obtenues à l'aide d'un calcul d' HARTREE FOCK.

tenus pour trois orientations supplémentaires. Les valeurs du "splitting" hyperfin correspondantes concordent légèrement mieux avec la combinaison No 2.

Comme pour le radical ϕSO_2., nous supposerons que les éléments du tenseur hyperfin sont positifs. La constante de couplage isotrope ainsi obtenue est de 71,9 G. Les constantes anisotropes sont alors :

T_1 = 24,4 G

T_2 = -15,7 G

T_3 = -8,5 G

Remarquons que la deuxième combinaison ne modifie guère les paramètres les plus importants puisqu'elle donnerait a_{iso} = 71,5 G et T_1 = +24 G. Seuls T_2 et T_3 sont changés et égaux à -22 G et 1,4 G.

C.3 Discussion des résultats

C.3.1 Structure des radicaux sulfonyls

Les expressions de $g_{/}$ et de $g_{\perp}$ en fonction de la probabilité de trouver l'électron sur les atomes de C, S et O permettent une première approche du problème :

En indexant à l'aide des lettres c,o,s les termes respectivement relatifs aux atomes de carbone,oxygène et soufre :

$$g_{\parallel} = g_o - \left(\frac{b_s^2 \lambda^2}{\Delta E^2}\right)_s - 2\left(\frac{b_o^2 \lambda^2}{\Delta E^2}\right)_o - \left(\frac{b_c^2 \lambda^2}{\Delta E^2}\right)_c$$

$$g_{\perp} = g_o + 2\left(\frac{b_s^2 \lambda}{\Delta E}\right)_s + 4\left(\frac{b_o^2 \lambda}{\Delta E}\right)_o + 2\left(\frac{b_c^2 \lambda}{\Delta E}\right)_c - 2\left(\frac{b_s^2 \lambda^2}{\Delta E^2}\right)_s - 4\left(\frac{b_o^2 \lambda^2}{\Delta E^2}\right)_o - 2\left(\frac{b_c^2 \lambda^2}{\Delta E^2}\right)_c .$$

λ représente la constante de couplage spin-orbite.

L'électron est supposé appartenir à une orbitale moléculaire ψ formée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques du C, du S et de l'oxygène :

$$\psi = b_c \Psi_c + b_s \Psi_s - b_o \Psi_o$$

On connaît les valeurs de λ pour les orbitales 3p, 2p et 2p du carbone, du soufre et de l'oxagène respectivement. Elles sont données dans le tableau suivant :

	2p (C)	3p (S)	2p (O)
λ	29 cm^{-1}	382 cm^{-1}	151 cm^{-1}

Bien qu'ignorant la différence d'énergie ΔE entre l'orbitale moléculaire ψ occupée et les différentes orbitales atomiques, il est clair que la faible valeur de λ du carbone ne peut expliquer les différences du facteur g (tableau III C1) par rapport à g_e = 2,0023, et que le radical

observé correspond à une assez forte localisation de l'électron sur le groupe SO_2. Nous donnons ci-dessous les valeurs de g relatives à SO_2^- et à deux radicaux localisés en α d'un groupe COOH.

radical	ref.	g_1	g_2	g_3	$g_{max.} - g_o$
SO_2^-	(59)	2,0103	2,0018	2,0055	0,0080
$CH(COOH)_2$	(13)	2,0035	2,0026	2,0033	0,0012
CH_2COOH	(60)	2,0042	2,0034	2,0020	0,0019
RSO_2 (valeurs moyennes)		$g_{max.}$=2,0075 $g_{min.}$=2,0026			0,0052

Tableau IIIC 5.

Ces conclusions sont en accord avec celles de WATERS [61] qui, à partir d'observations de spectres de $\phi\dot{S}O_2$ obtenus en solution, constate une très faible constante de couplage hyperfine avec les protons phényliques et en déduit une forte localisation de l'électron sur le groupement SO_2.

Malheureusement, si l'étude du facteur g permet de fournir une preuve supplémentaire à l'identification des radicaux observés, elle ne permet pas d'obtenir, dans ce cas, beaucoup d'informations sur la structure électronique. En effet, la constante de couplage spin-orbite de l'oxygène n'est pas faible devant celle du S et toute délocalisation de l'électron sur les oxygènes contribuera fortement aux valeurs de g. Si d'autre part, on considère l'angle ζ entre la direction de $g_{minimum}$ et celle du couplage maximum

hyperfin ^{33}S, - donc l'angle entre $g_{minimum}$ et la direction de l'orbitale 3p du S susceptible de contenir l'électron non apparié -, on s'aperçoit que cet angle est de l'ordre de 30°. L'étude du couplage hyperfin montrant par ailleurs un caractère assez aplati du radical, ce non alignement entre la direction de $g_{minimum}$ et de l'orbitale 3p du S peut effectivement être dû au rôle non négligeable des atomes d'oxygène dans l'expression de g. Pour résoudre ce problème il faudrait pouvoir étudier le couplage hyperfin dû à l'^{17}O (spin I = $\frac{5}{2}$, abondance naturelle $3{,}7 \cdot 10^{-2}$ %), mais la trop faible abondance naturelle de cet isotope ne permet pas sa détection sans enrichissement préalable.

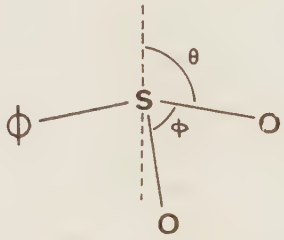
Les résultats relatifs au couplage hyperfin dû à ^{33}S se prêtent mieux que ceux du tenseur $\bar{g}$ à une investigation sur la structure électronique des radicaux R-$\dot{S}O_2$. Ces informations nous sont fournies en comparant les constantes expérimentales des couplages isotrope et anisotropes à celles obtenues théoriquement, par un calcul de HARTREE FOCK, pour un électron 3s et un électron 3p du soufre (tableau III C3). Les caractères s et p des radicaux $\phi\dot{S}O_2$ et $\phi CD_2\dot{S}O_2$ sont donnés dans le tableau III C6.

radical	c_s^2	c_p^2	densité de spin sur S	λ^2
$\phi\dot{S}O_2$	0,08	0,42	0,50	5,2
$\phi CD_2\dot{S}O_2$	0,07	0,43	0,50	6,1

Tableau IIIC 6.

Si on admet que le caractère d de l'électron est très faible, on peut utiliser ces valeurs pour calculer les paramètres géométriques :

L'angle $\widehat{OSO}$ déterminé à partir de $\lambda^2 = 5,2$ est de $113^{\circ}\ 30'$, ce qui correspond à un angle θ entre une liaison SO et une orbitale 3p du S de 105°.



Les valeurs de g et les constantes de couplage hyperfin avec ^{33}S obtenues pour $\phi\dot{S}O_2$ et $\phi CD_2\dot{S}O_2$ ne sont guère différentes, ceci tend à montrer que la faculté du groupe R, dans $R\text{-}\dot{S}O_2$, de donner lieu à un phénomène de conjugaison est finalement de peu d'importance pour la structure du radical. On constate en effet une conservation de la densité de spin sur le soufre quand on substitue les noyaux benzéniques par des groupements benzyliques. On peut cependant remarquer qu'une telle substitution tend à provoquer un applatissement assez sensible du radical.

Comparaison avec d'autres radicaux connus. Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus par MORTON [62] pour le radical $\dot{S}O_3^-$:

	g	c_s^2	c_p^2	λ^2	$\widehat{OSO}$	réf.
SO_3^-	2.004					
	2.004	0,13	0,49	3.77	111	[62]
	2.003					

On constate que la densité de spin totale sur le soufre passe de 62% à 50% lorsqu'on substitue un oxygène de SO_3^- par un groupement phényl ou ϕCD_2. Cette substitution provoque en outre un aplatissement du radical : l'angle θ passe de 108° à 105° . Ces deux phénomènes sont d'ailleurs liés, car une configuration plus plane favorise la conjugaison entre l'atome de soufre et les atomes d'oxygène et diminue par conséquent la densité de spin au niveau du soufre. Un tel changement dans la géométrie du radical n'est pas sans rappeler celui produit par des substitutions successives de l'hydrogène par le fluor dans le radical méthyl [63]. En effet, en passant de $.CH_3$ à $.CH_2F$, $.CHF_2$ et $.CF_3$ le caractère C-2s passe de 0,059 à 0,257. Cependant, dans cet exemple, le caractère fortement électronégatif du F est responsable du phénomène et une telle explication sera discutée dans le chapitre E.

La comparaison du radical $\phi\dot{S}O_2$ avec le radical anion $[\phi\dot{N}O_2]^-$ étudié en solution par RIEGER et FRAENKEL [64] met en évidence une localisation de l'électron non apparié nettement plus grande sur le groupement SO_2 (50%) que sur le groupement NO_2^- (24%). La différence principale provient cependant de la planéité du radical anion $[\phi\dot{N}O_2]^-$.

Cette dernière remarque confirme les observations de WATERS qui a généré des radicaux sulfonyl en solution aqueuse par oxydation de l'acide arylsulfinique à l'aide de sulfate cérique [61] et les a étudié au moyen d'un "flow system" [65]. En comparant les constantes de couplage des protons phényliques, il a montré que le radical $Ph\dot{S}O_2$ a un caractère σ plus marqué que le radical anion $[Ar\dot{N}O_2]^-$ obtenu par réduction de composés nitrés aromatiques [66].

valeurs principales de $\bar{g}$	cosinus directeurs		
	/X	/Y	/Z
$g_1 = 1,89$	0,26	0,29	$\pm$0,91
$g_2 = 1,98$	-0,64	0,76	$\pm$0,05
$g_3 = 2,04$	0,71	0,57	$\pm$0,39

Tableau IIIC 7. Tenseur spectroscopique relatif à l'electron piègé dans ϕSO_2CH_2COOH.

C.3.2. Electron piégé dans le cristal d'acide (phénylsulfonyl) acétique

Les signaux (E) observés à basse température lors de l'étude de ϕSO_2CH_2COOH se croisant pour certaines orientations, on doit rejeter l'hypothèse d'une structure hyperfine à ceux composantes [13] et admettre l'existence de deux sites paramagnétiques. L'analyse des tenseurs $\bar{g}$ montre que ces deux sites sont de même nature et qu'ils se correspondent par la même opération de symétrie que celle observée en étudiant le radical $\phi \dot{S}O_2$ piégé dans le cristal : réflexion par rapport au plan XOY. Les valeurs principales de ces tenseurs ainsi que les directions principales associées sont données dans le tableau III C7. Le fait marquant réside dans la grande anisotropie du facteur $\bar{g}$. Une telle anisotropie, jointe à l'absence de structure hyperfine, exclut pratiquement tout radical susceptible de se former en irradiant ϕSO_2CH_2COOH.

Il nous a semblé vraisemblable d'attribuer l'existence de ce signal à un électron piégé dans le cristal. On sait que, si tel est le cas, les raies R.P.E. doivent disparaître en exposant le cristal à une radiation située dans le visible ou l'ultraviolet. L'irradiation du cristal, incolore, dans la cavité à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure (General Electric 1 kW) provoque effectivement la disparition totale du signal R.P.E. en moins d'une minute.

Une telle hypothèse permet en outre de comprendre les caractéristiques des spectres R.P.E. :

a) - anisotropie de g : elle est fonction de la forme de la cavité ayant piégé l'électron. On peut admettre une cavité de forme grossièrement cylindrique.

b) - disparition du signal à température ordinaire:

Les phénomènes de relaxation et de saturation peuvent être responsable de l'augmentation d'intensité du signal avec la diminution de la température. La largeur de raie Δ fait intervenir le temps de relaxation spin-spin T_2' et le temps de relaxation spin milieu T_1 (INGRAM [17).

$$\Delta = \frac{1}{T_2'} + \frac{1}{T_1}$$

Comme nous le verrons plus loin T_1 est en général bien supérieur à T_2 dans le cas des radicaux libres, et pour nos spectres, il n'a certainement guère d'influence sur la largeur de raie. L'électron piégé est soumis à une interaction avec les électrons non appariés des radicaux se trouvant à proximité ainsi qu'à une interaction avec les noyaux de spin non nul limitant la cavité (champ local variant entre $\pm \frac{2\mu_n}{r^3}$). Ainsi un proton vibrant de 0,05 Å autour de sa position moyenne située à 1,05 Å de l'électron non apparié entraîne un élargissement maximum de 13 G.

Il est donc probable qu'un abaissement de la température, en diminuant le mouvement, rétrécira la raie en intervenant sur les interactions dipolaires.

En ce qui concerne la saturation, on sait qu'en présence d'un champ magnétique, à l'équilibre thermique, la distribution des électrons entre les deux états suit la loi de Maxwell-Boltzmann. En présence de la radiation microonde les interactions spin-milieu permettent de conserver une différence de population entre ces deux niveaux. Ces interactions se faisant principalement par l'intermédiaire du couplage spin orbital, T_1 est de l'ordre de 10^{-8}s pour les atomes paramagnétiques alors que pour les radicaux libres, par suite du "quenching" du couplage L-S, T_1 est de l'ordre de la seconde. (C'est pourquoi nous avons souvent dû travailler avec une puissance de l'ordre de 0.2 mW). Dans le cas d'un électron piégé T_1 est si grand que le signal n'est pratiquement pas détectable à 20°C et que, conformément à la loi de Maxwell-Boltzmann, un abaissement de la température est nécessaire pour empêcher la saturation.

Les barrières de potentiel sont certainement fournies par les molécules de $\phi\ SO_2CH_2COOH$ qui sont suffisamment polaires (liaisons par pont hydrogène) pour assurer une stabilisation par polarisation électronique. Ceci revient un peu à adopter le modèle du "polaron" de Pekar.

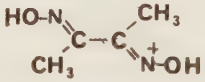
L'énergie d'un tel piège est donnée par :

$Ep = 0{,}11\ R\mu p^2$ où R = C^{te} de Rydberg

μ= masse effective de l'électron relative à la masse de l'électron libre.

Pour les solides ioniques $\rho^2 \leqslant 0{,}1$ et Ep $\leqslant 0{,}1$ ev ce qui limite ce phénomène aux très basses températures. Par contre, Ep est de 0,44 ev pour la glace et WEISS [67] entend même expliquer par ce processus bon nombre d'effets de rayons ionisants sur les systèmes aqueux.

Ce phénomène de piègeage d'électron dans des substances solides organiques a été fortement discuté ces dernières années. MIYAGAWA et GORDY [68] ont signalé dès 1959 l'existence d'électron piégé dans un monocristal de diméthyl glyoxime sous la forme de cation.



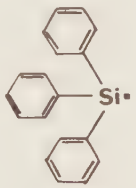
Cette interprétation des spectres R.P.E. fut contestée par SYMONS [69] qui pense que le signal détecté correspond au radical localisé sur l'azote. Néanmoins, l'exposition aux rayons γ, d'éthers, d'alcools et de méthyltétrahydrofuranne permit à SYMONS d'attribuer à des électrons "solvatés" les signaux R.P.E. obtenus. Au Japon [70], des auteurs sont parvenus à observer ce phénomène dans des substances non polaires comme le 3-méthylpentane à -196 C.

La disparition de la couleur de la substance et du signal R.P.E. à la suite d'une exposition à la radiation convenable est en général considérée comme la preuve de l'existence d'un électron piégé. SYMONS ne put toutefois pas mettre en évidence d'électron solvaté dans des substances cristallines.

D. RADICAL LOCALISE SUR LE SILICIUM

D.1 Introduction

Les spectres R.P.E. d'un radical possédant un atome de silicium doivent permettre d'obtenir assez d'informations pour qu'on puisse déterminer la géométrie de ce radical et la comparer à celle des radicaux organo-phosphorés et organo-soufrés étudiés. Cette étude doit en outre nous renseigner sur le mécanisme de formation des dommages créés par un rayonnement ionisant sur des substances organo-siliciées. Le composé étudié doit donc pouvoir former des monocristaux de dimensions convenables, et piéger des radicaux pour lesquels l'électron sera fortement localisé sur le Si. Le triphénylsilane remplit ces conditions [71], car on peut prévoir que, sous l'effet des rayons X, le radical triphénylsilyl (I) reste piégé dans le réseau cristallin.



En outre, pour ce radical, l'électron non apparié est certainement suffisamment localisé sur le Si pour que le signal R.P.E. correspondant au couplage avec l'isotope ^{29}Si, d'abondance naturelle 4,7 % soit observable.

D.2 Conditions expérimentales

D.2.1 Obtention, irradiation et positionnement des monocristaux.

Les monocristaux de $Ph_3Si\ H$ sont obtenus par très lente évaporation d'une solution de triphénylsilane (produit Fluka) dans de l'éther de pétrole léger. Ces monocristaux, dont la plus grande dimension est d'environ 7 mm, sont observés au microscope polarisant, les angles des faces sont mesurés et les éléments de symétrie visibles repérés. On détermine alors un système d'axes de référence XYZ lié au cristal. (Fig. III D1). Le cristal étant monoclinique, l'axe OZ est choisi perpendiculaire au plan de symétrie.

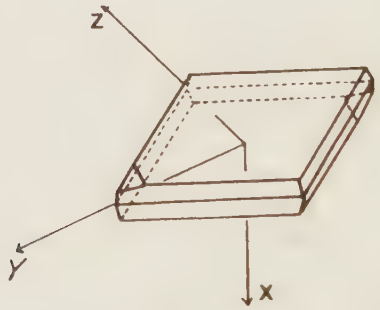


Fig. IIID 1. Monocristal de ϕ_3SiH irradié et étudié en R.P.E.

Les monocristaux sont irradiés à l'aide du tube Phillips. Le cristal, placé le plus près possible de la fenêtre, est ainsi exposé durant sept heures aux rayons X.

L'irradiation a lieu à température ordinaire.

Après positionnement dans la cavité, les spectres sont obtenus pour des orientations successives du cristal espacées au plus de 15°. Pour certaines situations, des variations de 3° furent nécessaires.

D.2.2 Analyse des spectres R.P.E.

Description des spectres

La figure III D2 représente un spectre R.P.E. obtenu avec un monocristal de triphénylsilane irradié.

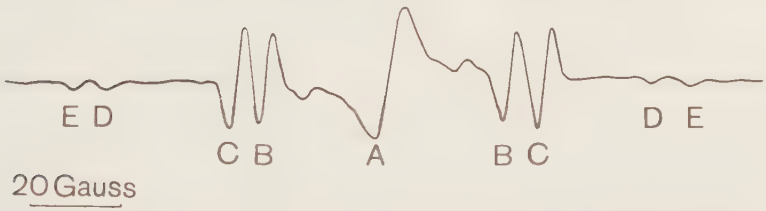
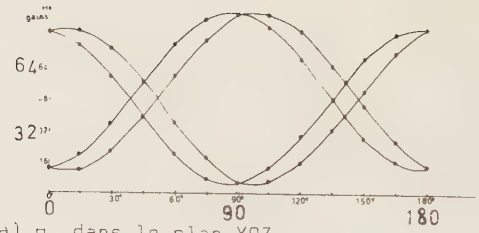


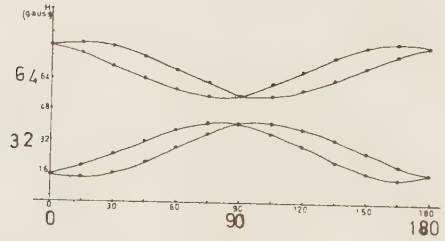
Fig. IIID 2. Exemple de spectre R.P.E. obtenu avec un monocristal de ϕ_3SiH irradié.

Trois ensembles de signaux sont observables :

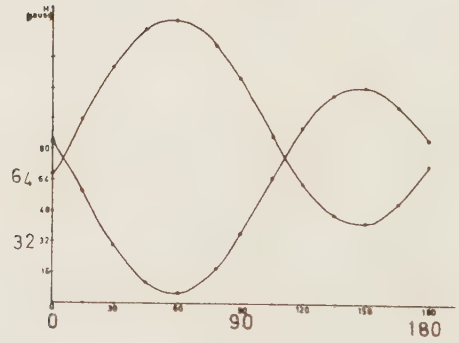
- Un signal A, unique, dont la position par rapport à un référence (DPPH) ne varie pas.
- Un signal B.C. composé de quatre pics d'égale intensité. A première vue, ce signal apparaît comme étant formé de deux doublets situés symétriquement par rapport à A. Cependant, lors de la rotation autour de l'axe OZ, ce doublet diaparaît et est remplacé par un pic unique



a) H_0 dans le plan YOZ



b) H_0 dans le plan ZOX



c) H_0 dans le plan XOY

Fig.IIID 3. Monocristal de ϕ_3SiH irradié: variation de la position des signaux BC en fonction de l'orientation du champ. (Interaction spin électronique-spin électronique).

durant toute la rotation. La distance entre les deux doublets ainsi que la distance séparant les deux composantes de chaque doublet varient beaucoup avec l'orientation du champ.

- Un signal D.E. de très faible intensité, composé également de quatre pics apparaissant sous la forme de deux doublets symétriquement disposés par rapport à A. En examinant la variation de la distance BC-DE en fonction de l'angle on s'aperçoit que D.E. est en fait un signal satellite du signal B.C., mais que, par suite du recouvrement des raies, seules les composantes extérieures de ces signaux satellites sont observables.

Nature des signaux

Afin d'expliquer la nature des signaux B.C., nous avons tracé, pour les trois positionnements du cristal, les diagrammes donnant la position de ces signaux en fonction de l'angle θ. Ces diagrammes sont portés sur la figure III D3. Les courbes obtenues ne peuvent pas rendre compte d'interaction spin électronique-spin nucléaire car elles présentent plusieurs points d'intersection (MAC CONNELL [13]). Par contre, elles correspondent à une interaction entre radicaux piégés en paires. Les spectres sont alors explicables en considérant l'existence de deux sites radicalaires liés par la symétrie du cristal :

- Un certain nombre de radicaux sont piégés de manière isolée; le ^{28}Si possédant un spin nucléaire nul, aucune structure hyperfine n'est donc visible; on observe un pic unique A.
- Une autre quantité de radicaux est piégée sous forme de paires et l'interaction spin-spin électronique donne naissance à deux pics B; comme le cristal est monoclinique, le site B, dans la symétrie cristalline, possède un homologue; ce dernier donne le signal C. Lorsque le champ magnétique est dans le plan XOY, les deux sites B et C sont équivalents, quelle que soit son orientation. C'est ce dont rend compte la courbe III D3c.

Pour expliquer les signaux D.E., il faut faire appel à l'existence de l'isotope ^{29}Si qui possède un spin nucléaire 1/2. La richesse naturelle de cet isotope étant faible (4,7 %), chaque signal décrit plus haut doit posséder deux pics latéraux de très faible intensité. Pour le signal A, ces deux pics sont rarement observables car ils sont cachés par les pics B et C. Pour les signaux B et C, seuls les pics latéraux extérieurs sont visibles car le signal A se superpose aux raies intérieures.

D.2.3 Etude de l'interaction spin-spin électronique

Les courbes correspondant aux deux sites étant confondues lorsque le champ est parallèle aux axes, une ambiguïté existe quant à la manière d'associer les courbes

III D3a et III D3b. Cette difficulté a été levée en traçant les diagrammes d'un cristal positionné suivant trois axes perpendiculaires situés en dehors du plan de symétrie. Les intersections des courbes ainsi obtenues n'ont évidemment pas lieu lors de l'alignement du champ avec ces nouveaux axes, et le couple de tenseurs obtenu est unique; chaque tenseur admet les mêmes valeurs principales: $\mathcal{D}$=142 G, $\mathcal{D}$=-68,2 G, $\mathcal{D}$=-73,5 G.

Ceci permet de choisir, dans le repère XYZ, la combinaison de courbes convenable. Celle-ci donne comme éléments des tenseurs : $\bar{\mathcal{D}}_1$ et $\bar{\mathcal{D}}_2$ (exprimés en Gauss)

$$\text{I} \quad \begin{vmatrix} -8,80 & 96,72 & \pm 7,2 \\ 96,72 & 79,68 & \pm 16,8 \\ \pm 7,2 & \pm 16,8 & -70,0 \end{vmatrix}$$

$\bar{\mathcal{D}}_1$ et $\bar{\mathcal{D}}_2$ conduisent aux mêmes valeurs principales de $\bar{\mathcal{D}}$:

$$\text{II} \quad \begin{vmatrix} 143,28\ \text{G} & & \\ & -68,16\ \text{G} & \\ & & -74,2\ \text{G} \end{vmatrix}$$

On peut remarquer que l'autre combinaison de courbes aurait déterminé le tenseur $\bar{\mathcal{D}}$ suivant :

$$\begin{vmatrix} 142,2 & & \\ & -55,5 & \\ & & -85,7 \end{vmatrix}$$

Une valeur D_{max} d'environ 140 G semblerait alors indiquer une distance interradicalaire de l'ordre de 7 Å Le tenseur $\bar{D}$ ne correspond cependant guère à une symétrie cylindrique et il serait surprenant que pour une telle distance intersite l'approximation dipolaire soit si peu satisfaisante [72].

Le calcul des vecteurs propres relatifs aux matrices précédentes permet de connaître les directions principales dans le repère XYZ. Celles-ci sont reportées dans le tableau D1.

valeur principale	site 1	site 2
143,28 G	l_x = -0,53	-0,53
	l_y = -0,83	-0,83
	l_z = +0,08	-0,08
-68,16 G	l_x = -0,65	-0,65
	l_y = +0,35	+0,35
	l_z = -0,66	+0,66
-74,24 G	l_x = -0,53	-0,53
	l_y = +0,41	+0,41
	l_z = +0,73	-0,73

Tableau D 1

D.2.4 Etude de l'interaction spin électronique-spin nucléaire

Détermination des éléments du tenseur

L'analyse des spectres est très difficile car seule la moitié des raies satellites des signaux B.C. nous permet de déterminer les constantes de couplage hyperfines de ^{29}Si. ITOH, HAYASHI et NAGAKURA [19] ont montré que, pour des radicaux piégés en paire, de faible interaction, et possédant un noyau de spin 1/2, le spectre théorique pour une orientation du champ magnétique correspondait à celui de la figure III D4.

$$D_1 = \frac{1}{2} (T_1 + T_2)$$
$$D_2 = \frac{1}{2} (T_1 - T_2)$$

où T_1 et T_2 sont les constantes de couplage hyperfin des radicaux supposés isolés. Cette situation peut d'ailleurs être modifiée lorsque la séparation singulet-triplet devient faible devant l'effet Zeeman. Dans notre cas, il est à peu près exclu d'observer le doublet intérieur K_1K_2 qui disparaît sous l'intense pic du ^{28}Si. En fait, seule la distance H_oM_1 peut être mesurée, et cela, bien sûr, limite la précision de l'analyse. Les diagrammes ont été tracés sur la figure III D5 et ne permettent de déterminer que les valeurs moyennes des constantes de couplage.

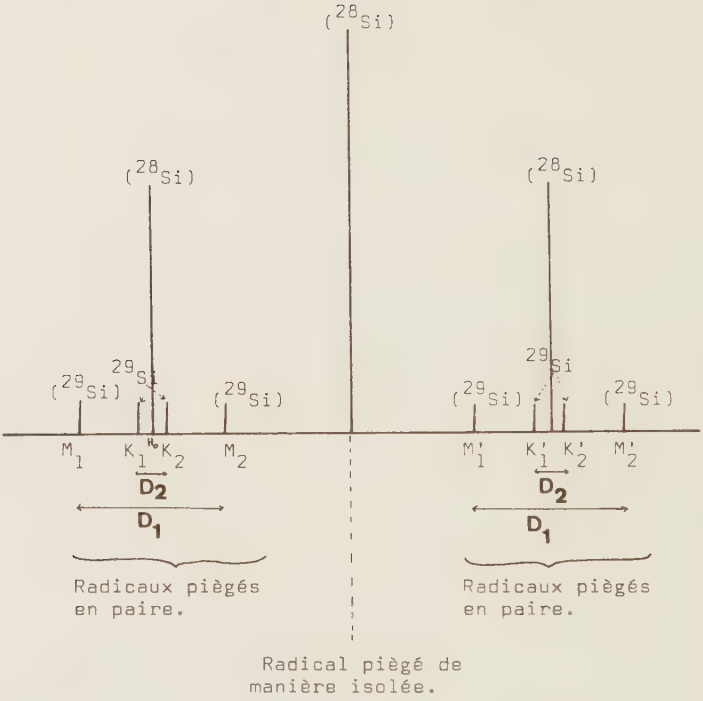


Fig.IIID 4. Décomposition théorique du spectre R.P.E.obtenu avec un monocristal de triphénylsilane irradié.
H_0 est dans le plan XOY.
La structure hyperfine due au ^{29}Si relatif aux raciceaux piégés de manière isolée n'est pas portée sur la figure.

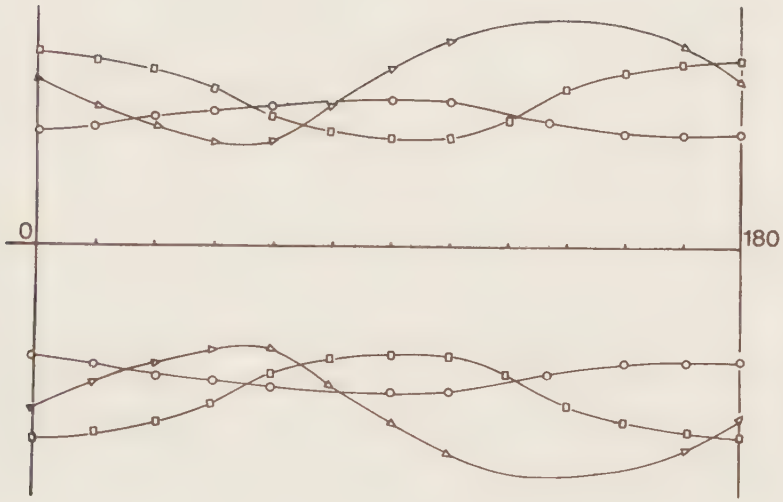


Fig.IIID **5.** Monocristal de ϕ_3SiH irradié: variation de la position des signaux DE en fonction de l'orientation du champ. (Interaction spin nucléaire(^{29}Si)-spin électronique)

o : H_0 dans le plan XOZ

□ : H_0 dans le plan YOZ

▷: H_0 dans le plan XOY

Le tenseur (exprimé en G^2) est le suivant :

III	7500	5400	960
	5400	10150	0
	960	0	3940

Sa diagonalisation donne les valeurs de T suivantes (en Gauss) :

IV	120		
		52	
			66

Seules les valeurs absolues de T sont ainsi déterminées.

Les vecteurs propres ainsi que les directions principales, dans le repère XYZ ont été calculés. Ces valeurs sont portées dans le tableau D2.

valeur principale	cosinus directeur		
	l_x	l_y	l_z
± 120 G	0,61	0,78	0,08
± 52 G	-0,66	0,48	0,56
± 66 G	0,40	0,38	-0,83

Tableau D2.

Remarque : facteur spectroscopique : la valeur de g est déterminée par la position de A, la position médiane du signal B , et la position médiane du signal C. Ce facteur est isotrope et égal à 2,0029.

D.3 Discussion des résultats

D.3.1 Mécanisme de piégeage des radicaux

Les résultats obtenus sous la forme du tenseur $\overline{\mathcal{D}}$ peuvent être récrits de manière à faire apparaître les paramètres D et E d'interaction à champ nul.

$$H_{interaction} = -\left(\frac{D}{3} - E\right)S_x^2 - \left(\frac{D}{3} + E\right)S_y^2 + \frac{2}{3}DS_z^2.$$

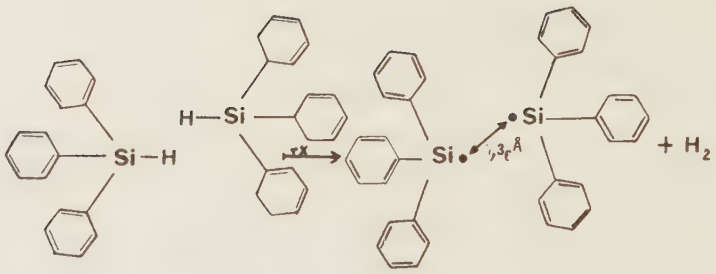
$$= -\mathcal{D}_{xx}S_x^2 - \mathcal{D}_{yy}S_y^2 - \mathcal{D}_{zz}S_z^2.$$

On en déduit: $\frac{1}{2}(\mathcal{D}_{yy} - \mathcal{D}_{xx}) = E = 3\ G$

$$-\frac{3}{2}\mathcal{D}_{zz} = D = 214\ G$$

La faible valeur de E montre que l'approximation dipolaire peut être considérée comme satisfaisante. On peut donc déterminer la distance entre les deux dipôles ponctuels en utilisant la relation $R = \left[\frac{g\beta}{\mathcal{D}}\right]^{1/3}$ ce qui correspond à une distance de 7,36 Å.

Il semble donc que l'effet des rayons X soit une scission homolytique de la liaison Si-H. Cette scission peut conduire soit à des radicaux isolés, soit à des radicaux distants l'un de l'autre de 7,36 Å. La structure cristalline n'étant pas connue, il est difficile d'expliquer avec certitude la formation de ces paires de radicaux. Il est cependant probable que le processus ci-dessous soit suivi :



Des phénomènes similaires ont déjà été observés, mais ils mettent très souvent en jeu des paires d'hydrogènes labiles (oximes associées par pont hydrogène) [73] [74]. Il semble d'ailleurs que, dans notre cas, des transferts d'atomes d'hydrogène se produisent lentement et durant une longue période après l'irradiation, car l'observation du spectre R.P.E. montre que le rapport:nombre de radicaux isolés / nombre de radicaux piégés en paire croît lentement durant les quatre jours succédant à l'irradiation.

D.3.2 Structure du radical triphénylsilyl

Seules les valeurs absolues des éléments du tenseur (IV) peuvent être connues; mais, si on admet que l'électron non apparié appartient à une orbitale hybride 3s-3p, la présence de ce caractère s sera déterminante pour le signe du tenseur de couplage hyperfin. Le moment magnétique du ^{29}Si étant négatif, on peut considérer les trois éléments du tenseur (IV) comme étant positifs. (γ_n=-5319 radians sec^{-1} $gauss^{-1}$ [75].

Il est alors possible de déterminer les constantes de couplage isotrope et anisotropes :

$$a = 79,6 \text{ G}$$
$$T_1 = 40,5 \text{ G}$$
$$T_2 = -27,2 \text{ G}$$
$$T_3 = -13,3 \text{ G}$$

A l'aide d'un calcul de HARTREE-FOCK, WATSON et FREEMAN [41] ont calculé la constante de couplage isotrope due à un électron 3s du ^{29}Si. Ils ont également déterminé les constantes de couplage anisotropes dues à un électron appartenant à l'orbitale 3p du ^{29}Si. Ces résultats sont portés dans le tableau D3.

a^*	T_1	T_2	T_3
1220 G	62	-31	-31

Tableau D3

Les caractères s et p du radical sont évalués à partir des rapports $c_s^2 = \frac{a}{a^*} = 0,06$ et $c_p^2 = \frac{T_1}{T_1^*} = 0,65$. Il faut remarquer que la valeur de a utilisée est celle qui correspond à la combinaison de signe du tenseur (IV) donnant la constante de couplage isotrope positive la plus élevée. D'autre part, le fait de construire le tenseur (III) en mesurant des valeurs moyennes du "splitting", tend à sous-

estimer le caractère anisotrope du radical tout en n'affectant pas la valeur de a. Ces deux remarques impliquent que la valeur du coefficient c_s^2 trouvée est la plus grande qui puisse être calculée à partir des résultats expérimentaux obtenus, et que la valeur de c_p^2 est peut-être légèrement inférieure à la valeur réelle.

La faible importance de caractère s est en accord avec la valeur élevée de caractère p et implique pour le radical étudié une forme pratiquement plane. Bien que la structure cristalline du triphénylsilane ne soit pas connue, il est très probable que les trois liaisons C-Si ne sont pas coplanaires; il est alors remarquable que les noyaux benzéniques, pourtant "encombrants" n'empêchent pas, dans le cristal, un réarrangement plan du radical. Ces résultats sont d'autant plus surprenants que certains radicaux silyl ont été observés en solution et que la constante de couplage isotrope ainsi déterminée implique une structure pyramidale du radical (tableau D4)

radical	$a_{^{29}Si}$	c_s^2	référence
$.SiH_3$	266	0,21	[76]
$.SiH(CH_3)_2$	183,05	0,15	[77]
$.Si(CH_3)_3$	181,14	0,15	[77]
$(SiMe_3)_2\dot{S}iMe$	71	$0,05_8$	[78]
$(SiMe_3)_3\dot{S}i$	65	$0,05_3$	[78]

Tableau D4.

Cependant, les études [79] du couplage du ^{13}C sur des radicaux carbonés ($.CH_3$) ont montré que la constante isotrope (a = 38,34 G) implique un caractère s de 3 % et que le radical méthyl est donc bien plan.

E. DISCUSSION GENERALE

1. Influence du groupe B sur la géométrie des radicaux du type AB_3

Les résultats reportés dans les chapitres précédents permettent d'étudier l'évolution de la conformation d'un radical à l'intérieur d'une série allant de $\dot{P}O_3^{--}$ à $[\dot{P}\phi_3]^+$ et de comparer cette évolution avec celle apparaissant dans la série analogue relative au soufre.

Les sels de triphénylphosphonium du type $(\phi_3P^+H)_xAn^{x-}$ (avec $An^- = SbCl_4^-$, ClO_4^-, $SnCl_6^{--}$) ont été synthétisés d'après la méthode de SHELDON et TYREE [80]. Malheureusement leur irradiation aux rayons X ne permet pas d'observer le radical $\phi_3\dot{P}^+$. Nous utiliserons donc les résultats obtenus avec le radical isoélectronique ϕ_3Si.

Les valeurs portées dans le tableau (IIIB8) ont montré que la substitution des atomes d'oxygène de $\dot{P}O_3^{--}$ par des noyaux benzéniques entraînait progressivement un aplatissement du radical. La valeur du rapport C_p^2 / C_s^2

passe en effet de 2,98 pour $\dot{P}O_3^{--}$ à 5,45 pour $\phi_2\dot{P}O$. Le caractère très plan de $\phi_3\dot{S}i$, (c_p^2/c_s^2 = 10,0) est en parfait accord avec cette évolution. Les radicaux localisés sur le soufre présentent un comportement tout à fait parallèle puisque le rapport λ^2 passe de 3,77 pour $\dot{S}O_3^{--}$ à 5,5 pour $\phi\dot{S}O_2$. La stabilisation de la forme plane entraînée par le remplacement d'un O^- par un groupe phényl apparaît donc, pour les radicaux étudiés, comme une loi générale.

WALSH [81] a utilisé la méthode des orbitales moléculaires pour déterminer la configuration électronique de certains radicaux du type AB_n . Ainsi pour un radical du type AB_3 comprenant vingt-cinq électrons de valence cet auteur a montré que l'électron non apparié occupait dans la conformation plane une orbitale antiliante $2\bar{a}''_2$ et dans le cas d'une conformation pyramidale une orbitale non liante $6a_1$.

Les diagrammes de WALSH (fig.IIIE 2) montrent qu'en l'absence de contraintes particulières, l'énergie des radicaux AB_3 diminue lorsque l'angle $\widehat{BAB}$ tend vers 90°. En général , ces radicaux ne seront donc pas plans.

Pour expliquer l'influence d'un atome B sur la géométrie d'un radical AB_n , il a souvent été fait appel au rôle de la différence d'électronégativité entre A et B. Les électrons liants ayant au voisinage des noyaux des barrières de potentiel élevées, ils subissent d'une manière privilégiée l'effet de l'électronégativité, localisant ainsi l'électron antiliant au voisinage de l'atome le moins électronégatif.

Si l'électronégativité de l'atome central croît, l'électron non apparié est rejeté sur les ligandes, favorisant ainsi l'occupation de l'orbitale antiliante $2a_2''$. On observe donc une diminution de la densité de spin sur l'atome central ainsi qu'une conformation plus plane du radical. Ceci est vérifié dans la série AsO_3^{2-}, PO_3^{2-}, SeO_3^{-}, ClO_3^{-}. Nous avons illustré cette tendance en reportant ci-dessous un graphique de SYMONS [82]. (Fig.IIIE 1)

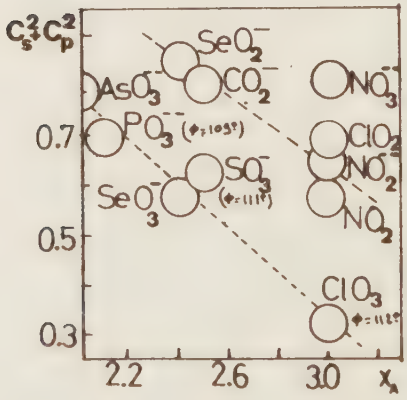


Fig.IIIE1.influence de l'électronégativité X_A sur la densité de spin au niveau de A dans AB_n. (82).

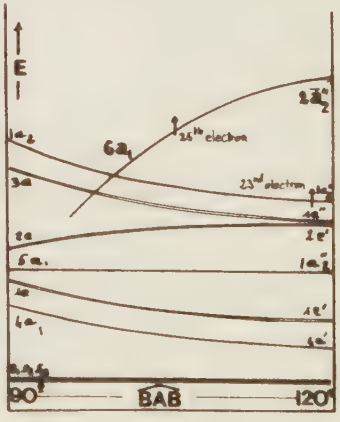


Fig. IIIE2. Diagrammes de WALSH pour un radical AB_3.

L'explication précédente concernant le rôle de l'électronégativité sur la géométrie moléculaire n'est cependant pas suffisante car l'utilisation d'orbitales moléculaires ne fait pas apparaître l'influence des répulsions électroniques. Ces interactions peuvent se décomposer en termes faisant intervenir :

1. des interactions entre électrons d'une même orbitale.
2. des répulsions entre électrons de deux orbitales liantes.
3. des répulsions entre les électrons d'une orbitale liante et ceux d'une orbitale non liante.

La répulsion de type 1), peut être considérée comme indépendante de la géométrie moléculaire. Par contre les interactions 2) et 3) sont très sensibles à la position du centre de gravité des électrons liants. Ainsi, dans le cas d'une molécule simple AB_2 (fig.IIIE 3.), l'augmentation de l'électronégativité de B aura pour effet de déplacer le centre de gravité des électrons liants vers B. Ceci diminuera d'une part la répulsion entre les électrons des liaisons AB et d'autre part, si l'angle $\widehat{BAB}$ diminue, la répulsion entre les électrons liants et les électrons non liants localisés sur A. On peut penser que cette dernière

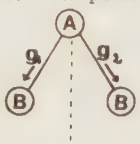


Fig. IIIE 3.

interaction qui fait appel à deux degrés de liberté diminuera beaucoup plus rapidement que la précédente. Ceci montre qu'en termes de répulsions électroniques l'augmentation de l'électronégativité des groupes B dans AB_3 favorisera une conformation pyramidale. Cette conclusion est vérifiée pour des molécules diamagnétiques (de NH_3 à NF_3 l'angle interliaison passe de 107° à 102°) et nous avons déjà signalé sa validité pour les radicaux mono, di et trifluoro méthyl.

Dans notre cas, deux remarques s'imposent :

1. la densité de spin sur le soufre diminue lorsqu'on substitue des O^- par des noyaux benzéniques. Elle reste à peu près constante sur le phosphore au cours de la même substitution.
2. la variation de la géométrie indique une électronégativité de O^- très nettement supérieure à celle du groupe phényl.

La différence d'électronégativité entre O^- et le phényl ne nous paraît pas responsable à elle seule des différences structurales constatées. On devrait sinon observer une plus grande variation de la densité de spin sur l'atome de phosphore. Quant à la différence de géométrie il faudrait pour l'expliquer faire appel à une telle différence d'électronégativité entre O^- et le phényl qu'il semble très probable qu'un autre facteur intervienne.

Cet autre facteur est certainement d'ordre stérique. L'augmentation de la taille de B dans AB_3 augmente la valeur de l'angle $\widehat{BAB}$. Cet argument a été avancé pour expliquer la planéité de $ON(SO_3)_2^{2-}$ [76] alors que dans NO_3^{--} l'angle ONO a été évalué à 116° [83]. Ceci rend compte également de l'aplatissement du radical PO_3^{--} lorsqu'on substitue un O^- par le groupement $-PHO_2^-$ [21]. (pour ce radical $C_p^2/C_s^2 = 5$). Il est en outre probable que les interactions entre noyaux aromatiques favorisent considérablement la conformation plane. Ceci expliquerait le caractère pratiquement plan de $\phi_3Si.$ et la structure nettement pyramidale de $\dot{S}iH_3$ alors que le phényl est certainement bien plus électro-négatif que H. On peut d'ailleurs remarquer que l'évolution entre $\dot{S}iH_3$ et $Si(CH_3)_3$ est en accord avec l'explication faisant appel à l'électronégativité puisque pour SiH_3 la constante de couplage isotrope a_{Si} est de 266 G [76] alors que pour $\dot{S}i(CH_3)_3$ a_{Si} = 181 G [77]. Malheureusement cette interaction stérique ne permet pas d'expliquer l'augmentation des angles de liaison de HPO_2^- comparés à ceux déterminés pour PO_3^{--}.

On pourrait penser rendre compte de la tendance constatée en faisant participer les orbitales d du phosphore ou du soufre à l'élaboration de l'édifice électronique. Cette éventuelle participation est discutée dans le paragraphe suivant.

2. Rôle des orbitales d

Dans le cas d'un radical plan, l'électron non apparié étant dans une orbitale antiliante, la stabilité de l'édifice semble difficile à réaliser. Cependant, si les orbitales 3d du phosphore intervenaient, elles entraîneraient certainement une meilleure stabilisation du système entre les atomes de phosphore et d'oxygène, donc une meilleure stabilité du radical plan. Or les radicaux nitroxides sont plans, alors que l'éventualité d'une participation des orbitales d, y est nettement moins probable (fig.IIIE 4) que dans le cas de radicaux phosphorés. La non planéité des radicaux phosphorés étudiés tend donc à nier une participation des orbitales d dans les liaisons du phosphore.

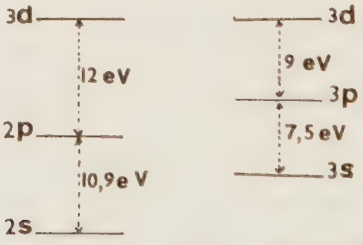


Fig.IIIE 4.

Une deuxième constation allant dans le même sens que la précédente est relative à la délocalisation de l'électron non apparié sur les noyaux benzéniques. Celle-ci serait certainement facilitée par l'intervention d'orbitales 3d-π . Or, là encore, cette délocalisation

semble plus importante dans le cas des radicaux nitroxides que dans le cas des radicaux phosphorés. Cependant, une participation des orbitales 3d-π implique certainement aussi une participation des orbitales 3d dans l'élaboration des liaisons σ , donc dans l'élaboration du squelette du radical. En de telles conditions, il est difficile de prévoir la géométrie finale du radical et il semble que la seule conclusion à laquelle on arrive vraiment est que les orbitales 3s et 3p de l'atome de phosphore sont suffisantes pour décrire le système radicalaire et que les résultats de R.P.E. n'appellent pas une participation des orbitales 3d.

IV CONCLUSION

Nous avons montré dans ce travail que l'exposition aux rayons X de plusieurs cristaux organométalloïdiques permettait, dans certaines conditions, de piéger de manière presque spécifique des espèces paramagnétiques bien déterminées. Dans la grande majorité des cas, ces espèces paramagnétiques sont des radicaux fortement localisés sur le métalloïde. La formation de ces cristaux est due, soit à la rupture du type Si-H ou P-H, soit à la rupture d'une liaison S-C. Néanmoins, aucune loi générale ne semble pouvoir être énoncée sur la spécificité de ces scissions ou sur la stabilité des espèces radicalaires formées. Ainsi, par exemple, l'irradiation à température ordinaire de sulfones conduit presque exclusivement à $\dot{RSO}_2$ alors que , dans les mêmes conditions, l'irradiation de sulfoxides conduit au piégeage simultané de tant d'espèces radicalaires qu'aucune identification n'a pu être effectuée avec certitude. En outre, la détection d'un électron piégé lors de l'irradiation de produits organosoufrés montre qu'avec de telles substances des dommages peuvent être créés qui ne sont pas de nature radicalaire.

Les résultats R.P.E. ont permis d'avoir des renseignements sur les interactions entre les radicaux ainsi formés (piégeage en paire du radical phénylsilyl) ainsi que

sur leur géométrie. Les paramètres structuraux ainsi obtenus ont permis d'étudier l'évolution régulière de la structure des radicaux appartenant à la série $(\phi_{3-n}PO_n)^{(n-1)-}$ $0 \leqslant n \leqslant 3$, mettant ainsi en évidence les contributions comparées de l'atome d'oxygène et du noyau benzénique à la géométrie du radical. Nous avons constaté une évolution parallèle lors de l'étude de radicaux soufrés et pensons que ce phénomène est lié à l'action conjuguée des répulsions inter-électroniques des liaisons et des interactions stériques entre ligandes. Le rôle des orbitales d, souvent invoquées dans l'explication de structures moléculaires de produits organophosphorés, n'est pas apparu comme indispensable pour rendre compte des résultats expérimentaux. Cette constatation est en accord avec les résultats obtenus avec des radicaux du type $\phi_3\overset{+}{P}\dot{C}H_2$ [34] pour lesquels l'électron est localisé sur un atome de carbone en α d'un phosphore. Les constantes de couplage isotropes et anisotropes des hydrogènes méthyléniques de ce radical sont en effet similaires à celles observées sur des radicaux possédant l'électron non apparié localisé dans une orbitale $2p_z$ du carbone et laissent donc supposer une participation négligeable des orbitales d du phosphore.

BIBLIOGRAPHIE

/1/ D.J.E. INGRAM "Free Radicals" Butterworths Scientific Publication, London (1958)

/2/ J.R. MORTON Chem. Rev. 64, 453 (1964)

/3/ J. FRANK and E. RABINOVITCH - Trans. FARADAY Soc. 30, 120 (1934)

/4/ S.J. WYARD Proc. XIth. Colloque AMPERE, 388 (1962)

Proc. Phys. Soc, 86, 587 (1962)

/5/ P.W. ATKINS, M.C.R. SYMONS and P.A. TREVALION

Proc. Chem. Soc, 222 (1963)

/6/ Y. KURITA J. Chem. Phys. 41, 3926 (1964)

Y. KURITA and M. KASHIWAGA - J. Chem.Phys. 44, 1727 (1966)

/7/ W. GORDY Rad. Res. suppl. 1, 491 (1959)

Proc. Natl. Acad. Sci. U.S. 45, 269 (1959)

W. GORDY and MIYAGAWA - Rad. Res. 12, 211 (1960)

/8/ T. HENRIKSEN, T. SANNER and A. PIHL - Rad. Res. 18, 163 (1963

/9/ R.S. ALGER, T.H. ANDERSON and L.A. WEBB - J. Chem. Phys. 30, 3 (1959)

/10/ A. ABRAGAM and M.H.L. PRYCE - Proc. Roy. Soc. A.205,135(1951)

/11/ A.J. STONE Proc. Roy. Soc. A.271, 424 (1963)

Mol. Phys. 6, 509 (1963)

Mol. Phys. 7, 311 (1963)

/12/ H.M. McCONNELL and R.E. ROBERTSON - J.Phys.Chem.61, 1018 (19

/13/ H.M. McCONNELL, C. HELLER, T. COLE and R.W. FESSENDEN -

J. Chem. Phys. 82, 766(1960)

[14] C.A. COULSON Volume Commémoratif Victor Henri - Contributions à l'étude de la structure Moléculaire, p.15 (1948)

[15] J.A. WEIL and J.H. ANDERSON - J. Chem. Phys. 28, 864 (1958)

[16] J.E. GEUSIC and L.C. BROWN - Phys. Rev. 112, 64(1958)

[17] D.S. SCHONLAND Proc. Phys. Soc. 73, 788 (1959)

[18] F.K. KNEUBUHL J. CHem. Phys. 33, 1074(1960)

[19] K. ITOH, H. HAYASHI and S. NAGAKURA - Mol.Phys. 17, 561(1969)

[20] M.W. HANNA and L.J. ALTMAN - J.Chem.Phys. 36, 7(1962)

A. HORSFIELD, J.R. MORTON and D.H. WHIFFEN - Mol. Phys. 4, 471(1961)

[21] P.W. ATKINS, N. KEEN and M.C.R. SYMONS - J. Chem. Soc. 250(1963)

[22] G. BERTHIER, H. LEMAIRE, A. RASSAT et A. VEILLARD - Théor. Chim. Acta 3, 213(1965)

[23] M. GEOFFROY and E.A.C. LUCKEN - Mol. Phys.22, 257(1971)

[24] M. GEOFFROY and E.A.C. LUCKEN - Mol. Phys. 24, 335(1972)

[25] A. ABRAGAM and B. BLEANEY - "Electron Paramagnetic Resonance of transition ions" Clarendon Press - Oyford (1970)

[26] B. BLEANEY, K.D. BOWERS and D.J.E. INGRAM - Proc.Roy.Soc. A 228, 147(1955)

[27] R.C. MILLER J. Org. Chem. 24, 2013 (1959)

[28] M. RAUHUT and CURRIER - J. Org. Chem. 26, 4626(1961)

[29] B.B. HUNT and B.C. SAUNDERS - J. Chem. Soc. 2413(1957)

[30] A. MICHAELIS Ann. der Chem. 181, 303 (1876)

[31] J.R. MORTON Mol. Phys. 5, 217 (1962)

[32] K.S. PITZER J. Ann. Chem. Soc. 70, 2140(1948)

[33] R.F. HUDSON Intern. Symp. Heidelberg (1964)

[34] C. MAZELINE Thèse Doctorat d'Etat - Grenoble (1972)

[35] D.F. PEPPART, J.R. FERRARO and G.W. MASON - J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 660 (1959)

[36] M.J.S. DEWAR "The Electronic theory of organic chemistry" - Oxford (1950)

[37] E. KOTSCH Z. Naturforsch. 25A, 1982 (1970)

[38] F.G. LIMING and R.W. GORDY - Proc. Nat. Acad. Sci.U.S. 50, 5243(1969)

[39] E.A.C. LUCKEN J. Chem. Soc. A, 1357 (1966)

[40] R.W. FESSENDEN and R.H. SCHULER - J. Chem. Phys. 39, 773(1963

[41] R.E. WATSON and A. FREEMAN - Phys. Rev., 123, 521 (1961)

[42] K. DIMROTH, N. GREIF, W. STADE and F.W. STEUBER - Ang. Chem. 79, 725 (1967)

[43] E.A.C. LUCKEN and C. MAZELINE - J. Chem. Soc. A, 439(1967)

[44] A.W. HANSON Acta Crystal. 6, 32(1953)

[45] A. DEGUCHI Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 910(1961)

[46] C.C.J. ROTHAAN and E. CLEMENTI - Univ. of Chicago
D. MAYERS - Univ. of Oxford

[47] H. LEMAIRE, A. RASSAT et J.P. RAVET - J. Chim. Phys. 61, 1580 (1964)

[48] Y. KURITA and W. GORDY - J. Chem. Phys. 34, 282(1961)

[49] W. GORDY and H. SHIELDS - "Application à la biochimie et à la chimie structurale de la spectroscopie des radiofréquences" Colloque de Bruxelles (1961)

[50] P.B. AYSCOUGH, K.J. EVIN and O. DANNEL - Trans. Facaday. Soc. 61, 1110(1965)

[51] M. GEOFFROY and E.A.C. LUCKEN - J. Chem. Phys. 55,2719(1971)

[52] J. HOCHBERG and K.F. BONHOEFFER - Chem. Ber. 419 (1939)

[53] D.J. CRAM and R.D. PARTOS - J. Am . Chem. Soc. 85, 1093 (1963)

[54] V.J. TRAYNELIS and R.F. LOVE - J. Org. Chem. 26, 2728(1961)

[55] L.G. VORONTSOVA Soviet Physics - Crystal. 10, 139(1965)

[56] R.G. WOOD and S.H. AYLIFFE - Phil. Mag. and J. of Sci. 21, 321 (1936)

[57] LANDOLT BORNSTEIN "Magnetische Eigenschaften freier Radikale" Spring Verlag, Berlin (1965)

[58] E.A.C. LUCKEN Nuclear Quadripole Coupling Constants. Academic Press, London and New York, 1969

[59] P.W. ATKINS, A. HORSFIELD and M.C.R. SYMONS - J. Chem. Soc. 5220(1964)

[60] A. HORSFIELD, J.R. MORTON and D.H. WHIFFEN - Mol. Phys. 4, 327 (1961)

[61] M.Mc MILLAN and W.A. WATERS - J. Chem. Soc. B 422(1966)

[62] G.W. CHANTRY, A. HORSFIELD, J.R. MORTON and D.H. WHIFFEN Mol. Phys. 5, 233 (1962)

[63] R.W. FESSENDEN and R.H. SCHULER - J.Chem.Phys. 43, 2704(1965)

[64] P.H. RIEGER and G.K. FRAENKEL - J. Chem.Phys. 39, 609(1963)

[65] T.J. STONE and W.A. WATERS - Proc. Chem.Soc. 253(1962)

[66] P.L. KOLKER and W.A. WATERS - J. Chem.Soc. 1136(1964)

[67] J. WEISS _ Nature 186, 751 (1960)

[68] I. MIYAGAWA and W. GORDY - J. Chem. Phys. 30, 1590(1959)

[69] M.C.R. SYMONS_ J. Chem. Soc. 1189(1963)

[70] Kozo TSUJI, Hiroshi YOSHIDO, Koichiro HAYASHI and Seizo OKAMURA - Nippon Hoshasen Kobunsi Kenkyu Kyokai Nempo 7, 119-25 (1965-1966)

[71] M. GEOFFROY and E.A.C. LUCKEN - Helv. Chim. Acta 52, 813 (1970)

[72] M. GEOFFROY et G. WEILL - J. Chim. Phys. 67, 139(1970)

[73] Y. KURITA _ J. Chem. Phys. 41, 3926(1964)

[74] Y. KURITA and M. KASHIWAGI - J. Chem. Phys. 44, 1727(1966)

[75] A. CARRINGTON and A.D. Mc LACHLAN - "Introduction to Magnetic Resonance" Harper Int. Edition New York - 1967

[76] R.L. MOREHOUSE, J.J. CHRISTIANSEN and W. GORDY - J. Chem. Phys. 45, 1751 (1966)

[77] P.J. KRUSIC and J.K. KOCHI - J. Am . Chem. Soc. 91,3938(1969)

[78] J. COOPER, A. HUDSON and R.A. JACKSON - Mol.Phys. 23, 209(1972)

[79] G.K. FRAENKEL _ Pure Appl. Chem. 4, 143(1962)

[80] J.C. SHELDON and S.Y. TYREE - J. Ann. Chem. Soc. 80, 2117(1958)

[81] A.D. WALSH _ J. Chem. Soc. 2296(1953)

[82] P.W. ATKINS and M.C.R. SYMONS - "The Structure of Inorganic Radicals" Elsevier Publishing Company (1967)

[83] P.W. ATKINS and M.C.R. SYMONS - J. Chem. Soc. 4794(1962)